

VOC-YHDISTEIDEN POISTAMINEN POHJAVEDESTÄ
VETYPEROKSIDIN KUPLITUS -MENETELMÄLLÄ

NIINA LALLUKKA

HELSINGIN YLIOPISTO
EKOSYSTEEMIT JA YMPÄRISTÖ
-TUTKIMUSOHJELMA
YMPÄRISTÖEKOLOGIA
PRO GRADU -TUTKIELMA
12.12.2018



| | | | |
|--|--|---|---|
| Tiedekunta – Fakultet – Faculty Bio- ja ympäristötieteellinen tiedekunta | | Laitos – Institution – Department Ekosysteemit ja ympäristö -tutkimusohjelma | |
| Tekijä – Författare – Author Niina Lallukka | | | |
| Työn nimi – Arbetets titel – Title VOC-yhdisteiden poistaminen pohjavedestä vetyperoksidin kuplitus -menetelmällä | | | |
| Oppiaine – Läroämne – Subject Ympäristöekologia | | | |
| Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma | | Aika – Datum – Month and year 12.12.2018 | Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 80 |
| Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Pohjavesien pilaantuminen on merkittävä ympäristöongelma. Esimerkiksi jotkut haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), kuten metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE) sekä trikloorietyleeni (TCE), ovat saastuttaneet laajojakin pohjavesialueita. Pohjavesien kunnostuksessa ongelmana on, että nykyisillä menetelmillä pohjavettä on vaikeaa ja kallista puhdistaa. Perinteisessä pump & treat -menetelmässä vesi pumpataan maan päälle puhdistettavaksi, ilman että vuosienkaan jälkeen pitoisuudet välttämättä laskevat merkittävästi. Air sparging on edullisempi ja nopeampi menetelmä, mutta menetelmän soveltuvuus on tapauskohtaista. Myös kemiallinen hapetus on kohdespesifinen ja siksi toimivuudeltaan epävarma menetelmä. Näin ollen uusille puhdistustekniikoille on todellista tarvetta.</p> <p>Yksi mahdollinen vaihtoehto voisi olla uusi vetyperoksidin kuplitus -menetelmä, joka perustuu vetyperoksidin (H_2O_2) hajoamisreaktioiden kykyyn mobilisoida ja haihduttaa pohjavedessä sijaitsevia VOC-aineita. Pohjavesikerrokseen korkeana pitoisuutena syötetty H_2O_2 leviää ja luonnostaan esiintyvä rauta katalysoi sen hajoamista. Hajoamisreaktioiden käynnistyessä vapautuvan kaasun oletetaan johtavan ilmastuksen ja strippauksen kaltaisiin vaikutuksiin, johtuen VOC-yhdisteiden haihtumiseen. Etuna ilmastukseen verrattuna olisi se, että vaikutussäde olisi nestettä lisäämällä mahdollista saada suuremmaksi kuin ilmaa syöttämällä. Vaikka käytetyt reagenssit ovat samoja kuin kemiallisessa hapetuksessa, toimintaperiaatteen takia menetelmän ei uskota olevan yhtä kohderiippuvainen.</p> <p>Tässä pro gradu -tutkielmassa selvitettiin vetyperoksidin kuplitus -menetelmän soveltuvuutta VOC-yhdisteiden poistamiseen pohjavedestä. Tutkielma koostui laboratorio-, lysimetri- ja kenttäkokeista. Laboratoriokokeissa selvitettiin menetelmän soveltuvuutta ominaisuuksiltaan erilaisille VOC-yhdisteille. Lisäksi selvitettiin, miten eri muuttujat (H_2O_2- ja rautakonsentraatio sekä kelaattilisäys) vaikuttavat H_2O_2:n hajoamisreaktioaikaan sekä MTBE:n poistumaan. Pilot-mittakaavan lysimetrikokeissa testattiin MTBE:n poistamista sekä pelkästä vesifaasista että hiekkamaasta. Kokeissa käytettiin bensiini- ja TCE-saastunutta vettä sekä keinotekoista MTBE-vettä, jonka pitoisuus oli 750 mg/l. Menetelmän toimivuutta täydessä mittakaavassa testattiin entisellä polttoaineiden jakeluasemalla yhdessä Nordic Envicon oy:n kanssa.</p> <p>Laboratoriokokeissa sekä pilot-kokeen vesikokeessa saavutettiin lähes 100 %:n puhdistumistulos. Pilot-vaiheen hiekkakokeessa MTBE:n poistuma oli noin 94 % ja toistetulla käsittelyllä lähes 97 %, mutta seisotuksen myötä pitoisuudet nousivat, jolloin poistuma jäi 85 ja 66 prosenttiin. Kenttäkokeessa vetyperoksidin havaittiin levinneen koko koalueelle, mutta epätasaisesti. Puhdistumista tapahtui alueella, jonne vetyperoksidia oli levinnyt eniten, ja jossa pitoisuuden oletettiin olleen riittävä tutkitun vaikutuksen aikaansaamiseksi. BTEX- ja bensiinijakeiden pitoisuudet laskivat muutamassa kuukaudessa jopa 88–97 %. Vaikka pitoisuuksien laskun kannalta kokeet olivat onnistuneita, ei vetyperoksidin kuplitus -menetelmää pystytty hypoteesien vastaisesti erottamaan kemiallisesta hapetuksesta. Sen sijaan hapettumista sekä haihtumista tapahtuu tulosten perusteella samanaikaisesti. Täyden mittakaavan sovellutuksia varten menetelmää onkin tarpeen vielä tutkia ja optimoida esimerkiksi massatasapainokokeiden avulla.</p> | | | |
| Avainsanat – Nyckelord – Keywords VOC-yhdisteet, MTBE, TCE, pohjavesi, in situ -kunnostus | | | |
| Ohjaaja tai ohjaajat –Handledare – Supervisor or supervisors Martin Romantschuk, Harri Talvenmäki | | | |
| Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Ekosysteemit ja ympäristö -tutkimusohjelma, Lahti | | | |
| Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information | | | |



| | | | |
|--|--|---|---|
| Tiedekunta – Fakultet – Faculty The Faculty of Biological and Environmental Sciences | | Laitos – Institution– Department Ecosystems and Environment Research Programme | |
| Tekijä – Författare – Author Niina Lallukka | | | |
| Työn nimi – Arbetets titel – Title Removal of VOCs from ground water using hydrogen peroxide sparging | | | |
| Oppiaine – Läroämne – Subject Environmental ecology | | | |
| Työn laji – Arbetets art – Level Master's thesis | | Aika – Datum – Month and year 12.12.2018 | Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 80 |
| Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Groundwater contamination is a worldwide problem. For example, some volatile organic compounds (VOCs), such as methyl tert-butyl ether (MTBE) and trichloroethylene (TCE) have contaminated large groundwater bodies. To minimize the health risks, contaminated groundwater needs to be remediated, but it is often difficult and expensive. In pump & treat, water is pumped onto the ground for remediation. The pumping may take from years to decades without significant decrease in concentrations. Air sparging, on the other hand, is a more cost-effective and faster method, but the suitability of the method is case-dependent. Chemical oxidation is also site-specific and therefore an uncertain method. Thus, there is a demand for new remediation techniques.</p> <p>One alternative could be a new method called hydrogen peroxide (H₂O₂) sparging. It is based on the ability of H₂O₂ degradation reactions to mobilize and volatilize VOCs from groundwater. In peroxide sparging, H₂O₂ is injected in high concentrations into the groundwater, where it spreads and naturally occurring iron catalyzes its degradation. When the degradation reactions start, the released gas is assumed to cause air sparging- and stripping-like effects, resulting in the volatilization of VOCs. The advantage over aeration would be that the radius of influence would be increased by supplying liquid instead of air. Although the reagents are the same as in chemical oxidation, the method is not supposed to be as site-specific, due to the operation principle.</p> <p>The aim of this Master's Thesis was to investigate the suitability of H₂O₂ sparging for the removal of VOCs from soil pores and groundwater. The thesis consisted of laboratory, lysimeter and field experiments. In laboratory scale experiments, the suitability of the method for removal of VOCs with different physicochemical properties was studied. The effect of different parameters (H₂O₂ and iron concentrations and chelate addition) to the reaction time of H₂O₂ and the degradation of MTBE was also studied. In pilot scale lysimeter experiments the aim was to test the removal of MTBE both from aqueous phase and sandy soil. The tests were executed with groundwater contaminated with gasoline or TCE and with MTBE spiked water at a concentration of 750 mg/l. The full-scale functionality of the method was tested at the former fuel station together with Nordic Envicon Oy.</p> <p>In the laboratory and pilot tests, nearly 100% removal was achieved. In the pilot experiment with sandy soil, the removal rate of MTBE was 94% and with repeated treatment almost 97%. Concentrations rebounded after about a month, lowering the removal rate to 85 and 66 %. In the field experiment, H₂O₂ was found to spread unevenly throughout the test area. Removal occurred in the area where H₂O₂ had spread most and where the concentration was supposed to be sufficient to produce the observed effect. BTEX and gasoline concentrations decreased by as much as 88–97% in just a few months. Although the experiments were successful in degrading concentrations, the principle of H₂O₂ sparging could not be distinguished from the chemical oxidation, which was opposite to the hypothesis. Based on the results, oxidation and volatilization will occur simultaneously. Before full-scale applications, it is necessary to study and optimize the method, for example by studying in more detail the mass balance.</p> | | | |
| Avainsanat – Nyckelord – Keywords VOCs, MTBE, TCE, groundwater, <i>in situ</i> remediation | | | |
| Ohjaaja tai ohjaajat –Handledare – Supervisor or supervisors Martin Romantschuk, Harri Talvenmäki | | | |
| Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Ecosystems and Environment Research Programme, Lahti | | | |
| Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information | | | |

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|---|----|
| 1. Johdanto | 2 |
| 1.1. VOC-yhdisteet | 3 |
| 1.1.1. MTBE | 6 |
| 1.1.2. TCE..... | 7 |
| 1.2. Pilaantuneiden alueiden kunnostus | 9 |
| 1.2.1. Pohjaveden pumppaus ja käsittely | 10 |
| 1.2.2. Pohjaveden ilmastus | 11 |
| 1.2.3. Kemiallinen hapetus | 12 |
| 1.3. Tutkielman tavoitteet, hypoteesit ja käytetyt menetelmät | 15 |
| 2. Aineisto ja menetelmät..... | 17 |
| 2.1. Reagenssit..... | 17 |
| 2.2. Fysikaaliset ja kemialliset analyysit | 17 |
| 2.3. Laboratoriomittakaavan kokeet | 18 |
| 2.3.1. Haihdutuskokeet keinotekoisella MTBE-vedellä | 18 |
| 2.3.2. Kokeet VOC-pilaantuneilla pohjavesillä | 19 |
| 2.4. Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet..... | 20 |
| 2.5. Kenttäkoe..... | 23 |
| 2.5.1. Tutkimuskohteen kuvaus | 23 |
| 2.5.2. Koejärjestelyt..... | 26 |
| 2.6. Tilastolliset analyysit..... | 29 |
| 3. Tulokset..... | 31 |
| 3.1. Haihdutuskokeet keinotekoisella MTBE-vedellä..... | 31 |
| 3.2. Kokeet VOC-pilaantuneilla pohjavesillä..... | 36 |
| 3.3. Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet..... | 38 |
| 3.4. Kenttäkoe..... | 43 |
| 3.5. pH | 50 |
| 4. Tulosten tarkastelu | 51 |
| 4.1. Vetyperoksidikonsentraation vaikutus | 51 |
| 4.2. Rautalisäyksen vaikutus | 52 |
| 4.3. Kelaattilisäyksen vaikutus | 54 |
| 4.4. Käsittelyiden jälkeinen pitoisuuksien nousu | 56 |
| 4.5. Toimivuus ominaisuuksiltaan erilaisilla VOC-yhdisteillä | 57 |
| 4.6. Menetelmän siirtäminen täyteen mittakaavaan | 59 |
| 4.7. Haihtuminen vs. kemiallinen hapettuminen | 62 |
| 4.8. Menetelmään liittyvät riskit ja niiden ehkäisy..... | 64 |
| 5. Johtopäätökset | 65 |
| 6. Kiitokset | 68 |
| 7. Kirjallisuus | 69 |
| Liitteet | 75 |

1. Johdanto

Pohjavesien pilaantuminen on vakava maailmanlaajuinen ongelma. Pohjavesiä käytetään monin paikoin talousvetenä, joten pilaantuessaan ne voivat aiheuttaa terveysriskejä. Esimerkiksi pilaantuneet maa-alueet voivat uhata niiden kuntoa. Pilaantuminen voi olla seurausta muun muassa haitta-aineiden käytöstä, valmistuksesta ja varastoinnista aiheutuvista päästöistä tai satunnaisista vahingoista. Suomessa on vuonna 2013 tehdyn selvityksen mukaan yli 23 000 pilaantuneeksi epäiltyä, todettua tai kunnostettua maa-aluetta, joista 18 % sijaitsee luokitetuilla pohjavesialueilla. Näistä yli 80 % kuuluu luokkaan I, eli vedenhankinnan kannalta tärkeisiin pohjavesialueisiin. Pohjaveden kuntoa uhkaavia toimialoja ovat muun muassa polttoaineen jakelu, kaatopaikat, moottoriajoneuvojen huolto sekä ampumaradat. (Pyy ym. 2013). Haitta-aineista esimerkiksi haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC), kuten bensiini ja sen lisäaineet (mm. metyyli-tert-butyylieetteri eli MTBE) tai liuottimet, kuten trikloorietyleeni (TCE) voivat aiheuttaa pilaantumista.

Terveys- ja ympäristöriskien ehkäisemiseksi pilaantuneita pohjavesiä on tarpeen kunnostaa. Nykyisillä menetelmillä kunnostaminen on kuitenkin monesti kallista ja vaivalloista. Esimerkiksi perinteisissä pumppaus ja käsittely (pump & treat) -menetelmissä vesi täytyy pumpata maan päälle puhdistettavaksi, ilman että vuosienkaan käsittelyn jälkeen pitoisuudet maassa välttämättä laskevat merkittävästi (Mackay & Cherry 1989). Ilmastus (air sparging) puolestaan on suhteellisen edullinen, nopea ja tehokas kunnostusmenetelmä (Reddy ym. 1995) mutta sen soveltuvuus on tapauskohtaista. Ilma nimittäin pyrkii nousemaan helpointa reittiä ylöspäin, jolloin erityisesti heterogeenisessä maaperässä menetelmän vaikutussäde voi jäädä hyvinkin pieneksi (Reddy & Adams 2001). Myös kemiallinen hapetus on kohdespesifinen ja siten toimivuudeltaan epävarma menetelmä (Petri ym. 2011).

Yksi vaihtoehto näille menetelmille on vetyperoksidin kuplitus -menetelmä, jossa VOC-yhdisteitä haihdutetaan pohjaveteen syötetyn vetyperoksidin

hajoamistuotteiden seurauksena muodostuvan kaasun avulla. Tämän pro gradu -tutkielman tarkoituksena oli selvittää vetyperoksidin kuplitus -menetelmän soveltuvuutta ominaisuuksiltaan erilaisille VOC-yhdisteille. Lisäksi tutkielmassa pyrittiin erottelamaan menetelmän toimintaperiaate Fenton-kemiaan perustuvasta kemiallisesta hapetuksesta, jossa käytetään samoja reagensseja orgaanisten yhdisteiden hajottamiseksi.

Tutkielma on osa INNOVOC- ja INSURE-hankkeita. INNOVOC on osittain rahoitettu Pirkanmaan ELY-keskuksen organisoimasta pilaantuneiden maa-alueiden kokeiluhankkeesta, jolla pyritään kiihdyttämään pilaantuneiden maa-alueiden kestävien riskinhallintamenetelmien kehittämistä ja käyttöönottoa (YM 2015). INSURE (Innovative Sustainable Remediation) puolestaan on EU:n Interreg Central Baltic -ohjelman osittain rahoittama projekti, jonka yhtenä tarkoituksena on tutkia kestävämpiä kunnostusmenetelmiä.

1.1. VOC-yhdisteet

VOC-yhdisteillä (volatile organic compounds) tarkoitetaan haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Tarkkaa yksittäistä määritelmää VOC-yhdisteille ei ole (Rivett ym. 2011), mutta esimerkiksi Euroopan Unionin direktiivin 2004/42/EY mukaan haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi luetaan ne yhdisteet, joiden kiehumispiste on enintään 250 °C normaali-ilmanpaineessa (101,3 kPa). Teollisuuden päästödirektiivissä (2010/75/EU) VOC:t puolestaan määritellään orgaanisiksi yhdisteiksi, joiden höyrynpaine 20 °C:n lämpötilassa on vähintään 0,01 kPa. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet voivat olla joko luonnollista alkuperää (biogeenisiä) tai ihmistoiminnasta aiheutuvia (antropogeenisiä). Biogeenisten VOC-yhdisteiden merkittävin lähde on kasvillisuus. Antropogeenisiin lähteisiin puolestaan lukeutuvat muun muassa fossiiliset polttoaineet, biomassojen polttaminen, jätehuolto sekä lukuiset teolliset prosessit, kuten liuottimien valmistus. (Koppmann 2007)

Vaikka VOC:t ovat haihtuvia yhdisteitä, osa niistä voi saastuttaa merkittävästi pohjavesiä. Yleisiä pilaantumaiheuttajia ovat esimerkiksi öljyhiilivedyt sekä klooratut liuottimet. VOC-aineet esiintyvät pohjavedessä pääasiassa joko liukenemattomassa faasissa (non-aqueous phase liquid, NAPL) tai pohjaveteen liuenneina. (Adams ym. 2011). Ne voivat muodostaa laajoja, nopeastikin levittäytyviä haitta-ainevanoja (Reddy ym. 1995). Haitta-aineet kulkeutuvat pääasiassa virtaavan veden eli advektion, virtausnopeuksien pienimuotoisten vaihteluiden (dispersion) sekä diffuusion avulla (Reddy & Tekola 2004).

Tarkasteltaessa VOC-yhdisteiden ympäristökohtaloa yksi tärkeä ominaisuus on Henryn lain vakio. Henryn laki kuvaa riippuvuutta kaasun osapaineen ja nesteeseen liuenneen kaasun määrän välillä, eli sen avulla voidaan arvioida haitta-aineen haihtumista vesifaasista. Jos kahden yhdisteen konsentraatio vedessä on sama, yhdiste, jonka Henryn vakio on suurempi, haihtuu herkemmin kaasufaasiin. (Reddy & Tekola 2004). Henryn lain vakioista käytetään usein myös yksikötöntä muotoa, joka saadaan jakamalla Henryn lain vakio kaasuvakion ja lämpötilan tulolla. Yhdiste, jonka yksikötön vakio on suurempi kuin 0,05, haihtuu vedestä. (Squillace ym. 1997)

VOC-aineisiin kuuluu useita erilaisia yhdisteitä, jotka voidaan ominaisuuksien perusteella jakaa omiin ryhmiinsä. Tässä tutkielmassa VOC-yhdisteet ovat jaettu alifaattisiin, aromaattisiin ja halogenoituihin hiilivetyihin sekä eettereihin, mikä on myös joidenkin laboratorioiden tapa jakaa VOC:t. Alifaattiset hiilivedyt ovat suoraketjuisia, haaroittuneita tai rengasrakenteisia yhdisteitä, jotka eivät sisällä bentseenirengasta. Niiden vesiliukoisuus ja haihtuminen heikkenevät molekyylikoon kasvaessa. (YM 2014). Esimerkiksi lyhytketjuiset alifaattiset hiilivedyt ovat merkittäviä bensiinin komponentteja (Watts ym. 2000). Suomessa bensiinijakeisiin luetaan hiililuvun perusteella C5–C10-hiilivedyt (YM 2014: 207).

Aromaattiset hiilivedyt puolestaan sisältävät vähintään yhden bentseenirenkaan, jossa kuusi hiiliatomia on sitoutunut renkaaksi. Ne voidaan jakaa bentseenirenkaiden määrän mukaan monoaromaattisiin ja polyaromaattisiin (PAH)

hiilivetyihin. Aromaattiset hiilivedyt, erityisesti monoaromaattiset BTEX-yhdisteet (bentseeni, tolueni, etyylibentseeni ja ksyleenit) ovat alifaattisten hiilivetyjen ohella merkittäviä fossiilisten polttoaineiden komponentteja. Alifaattisiin hiilivetyihin verrattuna monoaromaattiset yhdisteet ovat vesiliukoisempia mutta myös kulkeutuvampia, sillä ne eivät pidä yhtä vahvasti maaperän orgaaniseen ainekseen. (Watts ym. 2000). Ne ovat kuitenkin alifaattisia yhdisteitä heikommin haihtuvia (YM 2014: 209). Lisäksi monoaromaattiset hiilivedyt ovat toksisempia kuin saman hiililuvun alifaattiset hiilivedyt (Watts ym. 2000).

Halogenoidussa hiilivedyissä puolestaan yksi tai useampi vety on korvattu halogeenilla, kuten kloorilla tai bromilla. Monet niistä ovat vettä raskaampia. Ominaisuuksiensa vuoksi niillä on ollut laajaa teollista käyttöä muun muassa liuottimina sekä jäähdytysaineina. Monet halogenoidut hiilivedyt ovat kuitenkin mahdollisia karsinogeneja. (Huang ym. 2014). Eetterit taas ovat yhdisteitä, joissa kaksi hiilivetyrunkoa on sitoutunut toisiinsa happiatomin välityksellä. Ne ovat poolisia, mikä tekee eettereistä poolittomia hiilivetyjä vesiliukoisempia. Eetterien molekyylit eivät voi muodostaa vetysidoksia keskenään, minkä vuoksi niillä on molekyylipainoltaan samankokoisten hiilivetyjen kaltaisesti suhteellisen alhainen kiehumispiste. (Ouellette & Rawn 2014). Eettereitä on käytetty usein muun muassa polttoaineiden lisäaineina (Koppmann 2007: 138).

Tähän työhön valittiin tarkasteltavaksi kaksi ominaisuuksiltaan erilaista VOC-yhdistettä, eettereihin kuuluva metyyli-tertiääri-butyylieetteri (MTBE) sekä halogenoituihin hiilivetyihin kuuluva trikloorietyleeni (TCE). MTBE on vesiliukoista ja vettä kevyempää (Squillace ym. 1997), kun taas TCE on heikommin veteen liukenevaa ja vettä raskaampaa (Pant & Pant 2010). Kummankin yhdisteen tuotantomäärät ovat olleet suuria ja käyttö maailmanlaajuisia, minkä seurauksena monia pohjavesialueita on saastunut. Ominaisuuksiensa vuoksi näitä yhdisteitä on ollut haasteellista poistaa pohjavedestä perinteisin kunnostusmenetelmin (Lewis ym. 2009, Innocenti ym. 2014).

1.1.1. MTBE

Metyyli-tertiääri-butyylieetteri eli MTBE on synteettinen yhdiste, jota on käytetty pääasiallisesti bensiinin lisäaineena kohottamaan oktaanilukua sekä lisäämään happipitoisuutta. Tarkoituksena on ollut tehostaa polttoaineen tasaista palamista sekä vähentää autojen hiilimonoksidipäästöjen muodostumista. (Stefan ym. 2000). MTBE:ä on lisätty polttoaineisiin 1970-luvun lopulta lähtien (van Wezel ym. 2009) ja Suomessa sitä on käytetty vuodesta 1991 (Tidenberg ym. 2009). MTBE:n tuotantomäärät ovat olleet maailmanlaajuisesti suuria, esimerkiksi vuonna 1999 MTBE:ä tuotettiin yhteensä noin 21 miljoonaa tonnia (van Wezel ym. 2009). Suomessa vastaavana vuonna MTBE:n tuotanto oli noin 108 000 t ja käyttö noin 136 000 t (Tidenberg ym. 2009).

Vaikka MTBE:n lisäämisellä polttoaineeseen on ollut ilmanlaadun kannalta suotuisia vaikutuksia, on sen käyttö herättänyt huolta mahdollisten terveydelle haitallisten vaikutusten vuoksi (Stefan ym. 2000). MTBE:n on todettu aiheuttavan eläimillä syöpää, minkä vuoksi MTBE on luokiteltu mahdollisesti ihmisille karsinogeeniseksi (Squillace ym. 1997). Lisäksi MTBE on erittäin vesiliukoinen ja suhteellisen heikosti haihtuva yhdiste (taulukko 1) eivätkä mikrobit hajota sitä helposti (Hwang ym. 2010). Näin ollen MTBE:ä päätyy helposti pohjaveteen, jossa se on melko pysyvä. MTBE:llä on matala haju- ja makukynnys (15 ja 40 µg/l), joten sen esiintyminen jo pieninä pitoisuuksina voi rajoittaa pohjaveden käyttöä talousvetenä (Tidenberg ym. 2009). MTBE:ä päätyy ympäristöön esimerkiksi vuotavista maanalaisista polttoainesäiliöistä sekä tahattomien polttoainevuotojen seurauksena (Hwang ym. 2010). Myös kulkeutuminen ilman kautta hajapäästöinä on mahdollista (Innocenti ym. 2014).

MTBE:n aiheuttamat vuodot ovat olleet ongelmana erityisesti Yhdysvalloissa, jossa suurien vuotojen myötä pitoisuudet julkisissa vedenottamoissa ovat nousseet paikoitellen niin korkeiksi, että vedenottamoita on jouduttu poistamaan käytöstä. Myös pienemmät esiintymät ovat olleet yleisiä. Tämän johdosta MTBE:n käyttö on kielletty joko osittain tai kokonaan monissa Yhdysvaltojen osavaltioissa, ja

esimerkiksi vuoteen 2007 mennessä MTBE:n käyttö bensiinissä oli vähentynyt lähes olemattomalle tasolle. Euroopassa puolestaan käyttömäärät ovat olleet vähäisempiä, eikä MTBE:lle ole asetettu käyttökieltoa. (Lindsey ym. 2017). Biopolttoainedirektiivin myötä MTBE:n tuotanto on kuitenkin vähentynyt ja MTBE:ä on korvattu erityisesti etanolipohjaisella etyyli-tert-butyylieetterillä (ETBE) (van Wezel ym. 2009, Tidenberg ym. 2009).

1.1.2. TCE

Trikloorietyleeni (trikloorieteeni, TCE) on kloorattu liuotin, jota on käytetty pääasiassa metallien puhdistuksessa ja rasvanpoistossa, mutta myös muun muassa vaatteiden kemiallisessa pesussa sekä lääkkeiden, kylmäaineiden ja palonestoaineiden valmistuksessa. Trikloorietyleenin käyttö alkoi 1900-luvun alkupuolella, käytön ollessa huipussaan Yhdysvalloissa 1960- ja 1970-luvun taitteessa. Trikloorietyleenin käyttöä alettiin rajoittaa 1970-luvulla, sillä sen epäiltiin olevan osallinen otsonin ja savusumun muodostumisessa. Lisäksi TCE:n epäiltiin olevan karsinogeeninen. (Doherty 2000). Myös Euroopassa trikloorietyleenin käyttö on vähentynyt 1970-luvun puolivälin jälkeen yli 50 %, tuotannon ollessa vuonna 2001 140 000 tonnin tienoilla (EC 2004). Suomessa vuoden 2008 tietojen mukaan TCE:ä valmistettiin 16,4 tonnia ja tuotiin 110,6 tonnia. Nykyisellään TCE:n käyttöä Euroopan unionissa on rajoitettu muun muassa REACH-asetuksella. (Tukes 2009)

Trikloorietyleeniä päätyy ympäristöön esimerkiksi teollisuudesta ja kuluttajatuotteista sekä vääränlaisen varastoinnin ja hävittämisen seurauksena (EC 2004, Pant & Pant 2010). Maaperään ja pintavesiin päätyvä TCE poistuu pääasiassa haihtumalla ilmakehään (Wu & Schaum 2000), jossa sen puoliintumisaika on noin viikko. Toisin kuin 1970-luvulla uskottiin, TCE:ä ei pidetä merkittävänä tekijänä alailmakehän otsonin muodostumisessa. Trikloorietyleeni pidättyy heikosti tai kohtalaisesti maapartikkeleihin, joten se on maaperässä kulkeutuva yhdiste. (EC 2004). TCE liukenee kohtalaisen heikosti veteen, ja vettä raskaampana yhdisteenä

se voi kerrostua pohjavesipinnan alapuolelle omaksi faasikseen, jota on vaikea puhdistaa. (Pant & Pant 2010). Trikloorietyleeni onkin yksi yleisimmin pohjavedestä havaituista haitta-aineista (muun muassa Squillace ym. 1999, Yu ym. 2015), ja mahdollisten terveyshaittojen vuoksi TCE:llä pilaantuneet pohjavedet ovat herättäneet huolta (Pant & Pant 2010).

Trikloorietyleeni on biohajoava, mutta hajottamista rajoittaa sen toksisuus sekä heikko vesiliukoisuus (Xin-De ym. 2012). Mikrobit voivat hajottaa TCE:ä anaerobisissa oloissa, jolloin optimaalisessa tilanteessa lopputuotteena syntyy etaania tai eteeniä. (Pant & Pant 2010) Mikäli hajoaminen ei ole täydellistä, voi muuntumistuotteena syntyä muun muassa vinyylikloridia, joka on TCE:ä toksisempaa (Xin-De ym. 2012). Aerobisissa oloissa on mahdollista saavuttaa TCE:n täydellinen mineralisaatio (Pant & Pant 2010).

Taulukko 1. MTBE:n (Tidenberg ym. 2009) ja TCE:n fysikaalis-kemialliset ominaisuudet (Alleman ym. 2010: 33).

| Ominaisuus | MTBE | TCE |
|--|---------------|-------------------|
| Molekyylipaino, g/mol | 88,15 | 131,4 |
| Tiheys | 0,741 (20 °C) | 1,46 (25 °C) |
| Kiehumispiste, °C | 55 | 86,7 |
| Vesiliukoisuus, g/l | 42 (20 °C) | 1,1 (25 °C) |
| Höyrynpaine, kPa (20 °C) | 27 | 8,6 ^a |
| Log K _{ow} (25 °C) | 1,06 | 2,53 |
| Henryn lain vakio (H) (Pa m ³ /mol) (20 °C) | 42,8 | 1030 ^a |
| Henryn lain vakio (H/RT) | 0,018 | 0,423 |
| CAS-numero | 1634-04-4 | 79-01-6 |

^a (EC 2004)

1.2. Pilaantuneiden alueiden kunnostus

Useimmissa kunnostettavissa kohteissa ympäristöä pilaava toiminta on tapahtunut vuosikymmeniä sitten (YM 2015). Tarve pilaantuneiden maa-alueiden kunnostamiselle syntyy tavallisesti maankäytön muutoksen tai kaivamisen ja rakennustöiden seurauksena. Useimmiten kunnostuksen tarkoituksena on vähentää mahdollisia terveysriskejä rakennettavilla asuinalueilla tai pohjavesialueilla. (Pyy ym. 2013). Tavoitteena on saavuttaa haitta-aineiden osalta tietty pitoisuustaso, joka määritellään tavallisesti PIMA-asetuksen (Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista, 214/21007) riskiperustaisten ohjearvojen perusteella. Ohjearvot määräytyvät pääasiallisesti maankäytön mukaan. (YM 2015)

Pohjavedelle ei ole annettu vastaavanlaisia ohjearvoja, vaan kunnostuksen tavoitteet määräytyvät lähinnä käyttötarkoituksen perusteella. Juomavesikäyttöön tarkoitetun veden tulee täyttää talousveden laatuvaatimukset taikka muut erikseen määritellyt laatuvaatimukset. Näiden puuttuessa vertailuarvona voidaan käyttää myös WHO:n juomaveden enimmäispitoisuuksia. Mikäli pohjavettä käytetään muuhun tarkoitukseen, esimerkiksi pesuun tai kasteluun, vertailuarvot määritetään riskiperustaisesti käytön mukaan. Näitä arvoja on esitetty muun muassa ruotsalaisen Kemakta Konsult AB:n julkaisemassa selvityksessä ”Riktvärden för ämnen i grundvatten vid bensinstationer”. (YM 2014: 89–90)

Pilaantuneiden alueiden kunnostusmenetelmät voidaan jakaa sen perusteella, missä kunnostus tapahtuu. *Ex situ* (off site) -menetelmissä pilaantunut pohjavesi tai maa-alue pohjavesi kuljetetaan muualle kunnostettavaksi. Suomessa pilaantuneiden alueiden kunnostaminen toteutetaan pääosin juuri *ex situ* -massanvaihtona (Pyy ym. 2013). On site -menetelmissä pilaantunut pohjavesi pumpataan pois tai maamassa kaivetaan ylös, mutta kunnostus tapahtuu paikan päällä. *In situ* -menetelmissä puolestaan pilaantuneet alueet käsitellään kohteessa ilman, että pohjavettä tai maainesta tarvitsee poistaa. Suomessa aloitetaan vuosittain noin 250–300 pilaantuneiden maiden kunnostushanketta, joista vain 10–15 kohteessa kunnostus

toteutetaan *in situ*. *In situ* -tekniikoiden käyttöönottoa rajoittavat muun muassa niiden vähäinen tarjonta sekä alueidenkäytön suunnittelua ja rakentamista koskevat käytännöt. (YM 2015)

Kunnostusmenetelmät voidaan jakaa myös fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin. Menetelmän valinta riippuu erityisesti haitta-aineen ja maaperän ominaisuuksista. Haihtuville orgaanisille yhdisteille soveltuvia maaperän *in situ* -kunnostusmenetelmiä ovat muun muassa huokosilmäkäsittely sekä maan huuhtelu. VOC-aineiden sijaitessa pohjavedessä voidaan kunnostuksessa käyttää esimerkiksi pohjaveden pumppaus ja käsittely (pump & treat) -menetelmiä, ilmastusta (air sparging) tai kemiallista hapetusta. (Penttinen 2001, Khan ym. 2004). Nämä pohjaveden kunnostusmenetelmät on esitelty tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

1.2.1. Pohjaveden pumppaus ja käsittely

Pohjaveden kunnostusmenetelmistä yleisimpiä ovat pumppaus ja käsittely (pump & treat) –menetelmät (Khan ym. 2004). Pilaantunut pohjavesi pumpataan maan päälle puhdistettavaksi, eli kunnostaminen tapahtuu ”on site” tai *ex situ*. Vesi voidaan käsitellä usealla eri menetelmällä, joista yleisin on aktiivihiihtisuodatus. Muita käsittelyvaihtoehtoja ovat muun muassa kemiallinen hapetus, strippaus eli haihdutus sekä bioreaktorit. Käsittelymenetelmän valintaan vaikuttavat erityisesti haitta-aineen ominaisuudet. (Penttinen 2001). Käsittelyn jälkeen vesi voidaan palauttaa takaisin maaperään, johtaa pintavesiin tai viedä jatkokäsiteltäväksi jätevedenpuhdistamolle (Penttinen 2001, Khan ym. 2004).

Olennaista pumppaus ja käsittely -menetelmissä on eristää tai poistaa varsinainen haitta-aineen lähde, sillä muutoin päästölähde toimii jatkuvana haitta-aineen lähteenä ja kunnostukseen vaadittava aika pitenee (Brusseau ym. 2006: 321). Pumppaus ja käsittely -menetelmien ongelmana onkin, että puhdistaminen voi olla erittäin hidasta, kestoltaan jopa useita kymmeniä vuosia (Khan ym. 2004). Menetelmien avulla voidaan kyllä ehkäistä haitta-aineiden leviämistä ja siten

mahdollisia haitta-aineista aiheutuvia terveysriskejä, mutta pitkäaikainen pumppaus ja käsittely tuovat merkittäviä kustannuksia kunnostamiselle (Mackay & Cherry 1989). Menetelmien tehokkuutta heikentävät maaperän heikosti läpäisevät alueet, sillä veteen liuenneet kemikaalit voivat diffundoitua heikosti läpäisemättömiin kerroksiin, kun taas pohjavesi virtaa pääasiassa niiden ympäriltä. Pumppaus ja käsittely -menetelmät eivät myöskään sovi haitta-aineille, jotka pidättyvät lujasti maapartikkeleihin tai jotka eivät liukene veteen. (Brusseau ym. 2006: 321). Pinta-aktiivisia aineita lisäämällä voidaan kuitenkin lisätä maapartikkeleihin pidättyneiden haitta-aineiden kulkeutuvuutta ja liukoisuutta, mikä voi parantaa kunnostuksen tehoa. Epävarman toimivuutensa vuoksi pumppausta ja käsittelyä ei nykyään pidetä parhaana kunnostusvaihtoehtona. Merkittävästi saastuneilla alueilla se voi silti olla hyödyllinen, sillä menetelmän käyttöönotto on yksinkertaista ja nopeaa. (Khan ym. 2004)

1.2.2. Pohjaveden ilmastus

Pohjaveden ilmastus (air sparging, stripping) on *in situ* -menetelmä, jossa pyritään nopeuttamaan haihtuvien yhdisteiden poistumista maaperästä. Menetelmässä paineistettua ilmaa syötetään injektioputkien kautta pilaantuneen pohjavesikerroksen alapuolelle. Nosteen seurauksena injektoitu ilma nousee pilaantuneen alueen läpi kohti maanpintaa irrottaen samalla haitta-aineita maasta tai pohjavedestä. Ilmastus edesauttaa haitta-aineiden poistamista myös lisäämällä liuenneen hapen määrää maaperässä ja pohjavedessä, jolloin aerobinen hajotus tehostuu. (Reddy & Tekola 2004). Esimerkiksi monet öljyhiilivety-yhdisteet ovat aerobisissa oloissa biohajoavia, mutta useimmissa polttoaineella saastuneissa kohteissa hapen puute rajoittaa niiden hajotusta (Johnson ym. 1993). Ilmastus voidaan yhdistää huokosilmakäsittelyyn (soil vapor extraction, SVE), jossa haitta-aineet poistetaan alipaineen avulla maaperästä. Kontaminoitunut ilma voidaan tämän jälkeen käsitellä esimerkiksi aktiivihiihliuodattamalla tai polttamalla. (Adams ym. 2011). Ilmastuksen ja huokosilmakäsittelyn yhdistelmää on pidetty

tehokkaana ja ekonomisena VOC-yhdisteillä pilaantuneiden alueiden kunnostusmuotona (Reddy ym. 1995).

Ilmastus soveltuu parhaiten yhdisteille, joilla on korkea Henryn vakio (Benner ym. 2002). Esimerkiksi MTBE:ä poistettaessa ilmastuksella saavutettava hyöty voi olla rajallinen, sillä MTBE:n suhteellisen alhainen Henryn lain vakio rajoittaa sen jakautumista vesifaasista ilmaan (Innocenti ym. 2014). Ilmastuksen tehokkuus riippuu merkittävästi myös maaperän ominaisuuksista sekä käytettävän menetelmän muuttujista (Reddy & Tekola 2004), joita ovat esimerkiksi injektioputkien määrä sekä ilmansyötön nopeus, paine ja jaksotus (Benner ym. 2002). Maaperä on usein hyvin heterogeenistä, mikä heikentää ilmastuksen tehokkuutta. Ilma nimittäin pyrkii nousemaan vähiten vastuksellisinta reittiä pitkin ylöspäin, joten heikosti läpäisevillä alueilla ilma jakautuu epätasaisesti. (Reddy & Adams 2001). Ilman syöttäminen hienojakoiseen maaperään vaatii suurta syöttöpainetta, mikä puolestaan voi aiheuttaa maaperän murtumista. Murtumisten seurauksena saattaa syntyä kanavia, joiden kautta ilma voi karata. Ilmastus soveltuukin parhaiten homogeeniselle maalle (Reddy & Tekola 2004) ja karkeille maalajeille, kuten hiekalle tai soralle. (van Dijke ym. 1995)

Ilmastuksessa riskinä on, että haitta-aineet leviävät puhtaille alueille liiallisen paineistuksen seurauksena tai kohdatessaan heikosti läpäiseviä pintakerroksia. Lisäksi haitallisten kaasujen leviäminen ei-toivotuille alueille, kuten asuintaloihin, on mahdollista. Riskien välttämiseksi on välttämätöntä ymmärtää perustiedot ilmastusprosessista, erityisesti injektoidun ilman kulkusuunta sekä tärkeät haitta-aineen kulkeutumis- ja muuntumisprosessit (Reddy ym. 1995).

1.2.3. Kemiallinen hapetus

Kemiallinen hapetus on *in situ* -menetelmä, joka perustuu hapettimen kykyyn muuttaa maaperässä ja pohjavedessä olevia haitta-aineita vähemmän haitalliseen muotoon. Tyypillisimpiä kemiallisia hapetuksessa käytettyjä hapettimia ovat

otsoni, permanganaatti, persulfaatti sekä vetyperoksidi, joista jälkimmäinen on kaikkein laajalti käytetyin (Innocenti ym. 2014). Vetyperoksidi kykenee hapettamaan suoraan itse joitakin orgaanisia yhdisteitä, mutta pääasiassa kohtuullisilla vetyperoksidipitoisuuksilla orgaanisten yhdisteiden kanssa tapahtuvat hapetusreaktiot ovat liian hitaita ollakseen merkittäviä. Tämän vuoksi vetyperoksidia käytetään yleensä yhdessä katalyytin kanssa. (Neyens & Baeyens 2003, Watts & Teel 2005)

Parhaiten tunnettu vetyperoksidia hyödyntävä menetelmä perustuu Fenton-kemiaan. Fenton-prosessin käynnistää ferroraudan ja vetyperoksidin välinen reaktio, jota kutsutaan Fenton-reaktioksi. Reaktiossa ferrorauta (Fe^{2+}) käynnistää ja katalysoi vetyperoksidin (H_2O_2) hajoamisen tuottaen hydroksyyliiradikaaleja ja hydroksidi-ioneja (R1). Samalla rauta hapettuu ferriraudaksi (Fe^{3+}).



Reaktiossa muodostuvat hydroksyyliiradikaalit ovat voimakkaita epäspesifisiä hapettimia, jotka voivat reagoida monien orgaanisten yhdisteiden kanssa. (Neyens & Baeyens 2003). Fenton-reaktio käynnistää myös sarjan jatkoreaktioita, joissa rauta esiintyy kahden- ja kolmenarvoisen raudan muodossa (Lewis ym. 2009). Lisäksi jatkoreaktioissa muodostuu haitta-aineita hajottavia radikaaleja ja katalyyttejä, joista merkittävimpiä hydroksyyliiradikaalien ohella ovat superoksidi (O_2^\bullet), perhydroksyyliiradikaali (HO_2^\bullet) sekä hydroperoksidianioni (HO_2^-) (Watts & Teel 2005). Kemiallisista olosuhteista riippuu, mitkä radikaalit hallitsevat reaktioita. Reaktioreitin valintaan vaikuttavat muun muassa hapettimen konsentraatio, katalyytti, liuenneet orgaaniset ja epäorgaaniset aineet sekä pH. Tämän vuoksi jotkut haitta-aineet saattavat hajota vain tietyissä kemiallisissa oloissa. Ihanteellisessa tilanteessa tapahtuu täydellinen mineralisaatio, jolloin haitta-aine hajoaa hiilidioksidiksi, vedeksi ja suoloiksi. (Petri ym. 2011)

Liukoisen ferroraudan lisäksi ferrirauta (Fe^{3+}), muut siirtymämetallit sekä maaperän mineraalit voivat toimia katalyytteinä (Watts & Teel 2005). Tällaisia

Fenton-reaktion muunnelmia kutsutaan termeillä ”muunneltu Fenton” tai ”Fentonin kaltainen”. Selkeyden vuoksi näistä käytetään nykyään usein myös yhteistä nimitystä ”katalysoitu vetyperoksidi” (catalyzed hydrogen peroxide, CHP). (Petri ym. 2011)



Hapetuksen tehokkuuteen vaikuttaa merkittävästi ympäröivä pH. Reaktio (R1) on yksinkertaistettu eikä ota huomioon pH:n vaikutusta. Optimaalinen pH Fenton-prosessille on hieman alle 3, jolloin rauta on pääosin liukoissa muodossa. Tätä alhaisemmassa pH:ssa protonit alkavat kuluttaa hydroksyyliiradikaaleja, kun taas korkeammassa pH:ssa Fe^{3+} saostuu rauta(III)hydroksidiksi ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). (Pignatello ym. 2006, Garrido-Ramírez ym. 2010). Saostuminen estää kolmenarvoisen raudan pelkistymisen takaisin ferroraudaksi sekä saattaa aiheuttaa tukoksia injektioputkiin (Lewis ym. 2009), joten hapetuksen tehostamiseksi maan pH:ta on usein tarpeen laskea. Maaperän pH on kuitenkin usein lähellä neutraalia tai lievästi hapanta (Petri ym. 2011), ja lisäksi maaperällä on yleensä hyvä puskurointikyky, minkä vuoksi maaperän pH:ta voi olla haastavaa muuttaa (Matta ym. 2007). Kelatoivia aineita lisäämällä voidaan kuitenkin ylläpitää riittävä liukoisten siirtymämetallien konsentraatiota myös lähellä neutraalia pH:ta (Vicente ym. 2011).

Suurin ongelma kemiallisessa hapetuksessa on se, että vetyperoksidi hajoaa maaperässä nopeasti, yleensä vain tunneissa tai päivissä. Vetyperoksidin reaktionopeudesta johtuen vetyperoksidin syöttäminen maanpinnan alapuolelle on haastavaa. (Petri ym. 2011). Vetyperoksidia on kuitenkin mahdollista stabiloida esimerkiksi kelaatinmuodostajien avulla. Kelaatinmuodostajalla tarkoitetaan yleensä orgaanista yhdistettä, joka voi toimia ligandina sitoen keskusatomien, kuten metalli-ionin, kahdesta tai useammasta kohdasta. Tapahtumaa kutsutaan kelaatioksi ja muodostuvaa kompleksia kelaatiksi. (Siegrist ym. 2011: 562). Muun muassa trinatriumsitraatti on osoittautunut tehokkaaksi kelaatinmuodostajaksi, sillä se voi tuottaa puskuriefektin, jolloin maaperää ei tarvitse happamoida. Etuna on myös sen biohajoavuus. (Vicente ym. 2011). Natriumsitraatin avulla voidaan hidastaa

vetyperoksidin hajoamista (Watts ym. 2007) sekä tehostaa haitta-aineiden poistamista (Lewis ym. 2009, Vicente ym. 2011).

1.3. Tutkielman tavoitteet, hypoteesit ja käytetyt menetelmät

Tämän pro gradu -tutkielman päätavoitteena oli selvittää VOC-yhdisteiden poistamista pohjavedestä uudella vetyperoksidin kuplitukseen perustuvalla *in situ* -menetelmällä. Menetelmän oletettu teho perustuu vetyperoksidin hajoamisreaktioiden kykyyn mobilisoida ja haihduttaa pohjavedessä esiintyviä VOC-aineita. Kuplitusmenetelmässä vetyperoksidia syötetään korkeana pitoisuutena siiviläputkien kautta pohjavesikerrokseen, jolloin laimennuttuaankin vetyperoksidia on tarpeeksi suurena konsentraationa vaadittavaan reaktioon. Maassa neste leviää ja luonnostaan esiintyvä rauta katalysoi vetyperoksidin hajoamista. Oletuksena on, että hajoamisreaktiot alkavat vasta viiveellä, jolloin neste ehtii levitä laajemmalle alueelle. Vetyperoksidin hajoamisreaktioiden käynnistyessä vapautuvan kaasun puolestaan oletetaan johtavan ilmastuksen ja strippauksen (haihtuvien aineiden poistaminen nestefaasista kaasuvirran avulla) kaltaisiin vaikutuksiin, johtuen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden mobilisaatioon ja haihtumiseen. Menetelmän etu ilmastukseen verrattuna olisi edellä mainitun perusteella se, että vaikutussäde olisi nestettä lisäämällä mahdollista saada suuremmaksi kuin ilmaa syöttämällä. Vaikka käytetyt reagenssit ovat samoja kuin kemiallisessa hapetuksessa, toimintaperiaatteen takia menetelmän ei uskota olevan yhtä kohderiippuvainen ja epävarma.

Tutkielma koostui laboratorio-, lysimetri- ja kenttäkokeista. Laboratoriomittakaavan kokeissa tutkittiin menetelmän soveltuvuutta ominaisuuksiltaan erilaisille VOC-yhdisteille. Lisäksi laboratoriossa tutkittiin eri muuttujien (vetyperoksidi- ja katalyyttikonsentraatio, kelatoivana aineena toimiva sitraattilisäys) vaikutusta metyyli-tert-butyylieetterin (MTBE) poistumaan. Erityisesti kelaattilisäyksen avulla haluttiin selvittää, voidaanko menetelmän toimintaperiaate erotella kemiallisesta hapetuksesta. MTBE:n poistamista

vesifaasista sekä hiekkamaasta tutkittiin myös pilot-mittakaavan lysimetrikokeissa. MTBE valittiin tarkasteluun sen vesiliukoisuuden ja laajan esiintyvyyden vuoksi sekä siksi, että perinteisin menetelmin sitä on vaikea poistaa pohjavedestä. Lisäksi tutkielmaan kuului yhdessä Nordic Enviconin kanssa toteutettu kenttäkoe, jossa testattiin kuplitusmenetelmän toimivuutta täydessä mittakaavassa entisellä polttoaineiden jakeluasemalla. Hypoteesina tutkielmassa oli, että menetelmä toimii kaikille VOC-yhdisteille sekä laboratorio- että täydessä mittakaavassa. Lisäksi sen oletettiin olevan toimiva vaihtoehto ilmastukselle sekä kemialliselle hapetukselle ohittaen näihin menetelmiin liittyvät rajoitukset ja ongelmat.

Tutkielman tarkoituksena oli siis selvittää:

- 1) Soveltuuko menetelmä kaikkien, sekä vettä kevyempien että raskaampien, VOC-aineiden poistamiseen maa- ja pohjavedestä?
- 2) Onko laboratorio- ja pilot-kokeissa havaittuja tuloksia mahdollista siirtää täyteen mittakaavaan?
- 3) Voidaanko vetyperoksidin kuplitus -menetelmän toimintaperiaate erottaa kemiallisesta hapetuksesta?

Tutkielma sisälsi paljon työtä, mutta kokonaisuuden kannalta tärkeitä osioita ei haluttu jättää pois. Tämän vuoksi työtä jaettiin niin, että Harri Talvenmäki suoritti VOC-pilaantuneilla pohjavesillä tehdyt kokeet sekä osallistui pilot-vaiheen kokeisiin. Suoritin itsenäisesti keinotekoisella MTBE-vedellä tehdyt kokeet sekä vastasin kenttäkokeen toteutuksesta. Vastuullani oli koota sekä tulkita kaikista kokeista saadut tulokset.

2. Aineisto ja menetelmät

2.1. Reagenssit

Vetyperoksidi (35- ja 50-prosenttinen liuos) ostettiin Bang & Bonsomer Group oy:ltä (Suomi). Rauta(III)sulfaatti ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, puriss. p.a.) sekä sitraatti (natriumsitraattidihydraatti, $\geq 99 \%$, elintarvikelaatu) ostettiin Sigma-Aldrichilta (Saksa) ja rauta(II)sulfaattiheptahydraatti ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, puriss.) Honeywell Flukalta (Saksa). MTBE (puhtausaste $\geq 99 \%$) hankittiin Merck Schuchardt OHG:lta (Saksa).

2.2. Fysikaaliset ja kemialliset analyysit

Ilmasta mitattuja VOC-pitoisuuksia (ppm) seurattiin laboratorio- ja pilot-kokeissa kannettavalla Microtip Photovac Mp-100 -valoionisaatiodetektorilla (photoionization detector, PID) ja kenttäkokeessa UltraRAE 3000 -mittarilla. PID-mittari ei havaitse yksittäisiä yhdisteitä, vaan sillä voidaan mitata haihtuvien orgaanisten yhdisteiden summapitoisuutta. Laboratorio- ja pilot-kokeissa oli kuitenkin oletettavissa, että mitatut pitoisuudet olivat pääasiassa MTBE:ä, minkä vuoksi jäljempänä näiden kokeiden ilmamittausten yhteydessä puhutaan selkeyden vuoksi kokonais-VOC-pitoisuuksien sijaan MTBE-pitoisuuksista.

Vetyperoksidipitoisuudet mitattiin puolikvantitatiivisilla vetyperoksidiliuskoilla (Quantofix[®] Peroxide), joiden mittausalue on 0–100 mg/l ($1\text{--}100\text{ mg/l} = 0,0001\text{--}0,01\text{ \%} = 0,03\text{--}3\text{ mM}$). Rautasulfaatti- ja sitraattilisäyksen vaikutuksia pH-arvoon selvitettiin erillisessä tarkastelussa. Tutkittavien maiden pH mitattiin pH-mittarilla (WTW inoLab pH 720) 0,01 M kalsiumkloridi (CaCl_2) -maasuspensiosta, jossa maan ja vesiliuoksen massasuhde oli 1:5. Laboratoriokokeessa käytetyn hiekkamaan kosteusprosentti mitattiin kuivaamalla noin 30 g maata yön yli 105 °C:ssa. Lysimetrikokeessa maan kosteus mitattiin lysimetrin omalla

kosteusanturilla. Muut maan ominaisuudet oli analysoitu valmiiksi ennen tutkielman aloittamista. Analyysien tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Laboratorio- ja lysimetrikokeissa käytetyn hiekkamaan fysikaalis-kemiallisia ominaisuuksia.

| Ominaisuus | Arvo | Yksikkö |
|--------------------------|------------|------------------|
| Raekokojakauma | | |
| Hiekka (0,06–2 mm) | 60 | % |
| Sora (<8 mm) | 40 | % |
| Orgaaninen aines | 8,6 ± 2,8 | mg/kg kuivapaino |
| Rauta, alkuainemuotoinen | 14,2 ± 1,7 | g/kg kuivapaino |
| pH | 6,2 | |
| Kosteus | 2,0 – 5,6 | % |

Pilaantuneilla pohjavesillä suoritettujen laboratoriokokeiden vesinäytteet sekä pilot-kokeen vesi- ja maanäytteet analysoitiin Eurofins Environment Testing Finland oy:n Lahden laboratoriossa. VOC-pitoisuudet määritettiin menetelmällä RA4050 (mod. ISO 11423-1 ja mod. EN ISO 10301) käyttäen HS/GC/MS-tekniikkaa. Kenttäkokeen vesinäytteet analysoitiin Novalabissa (nykyinen SYNLAB Analytics & Services Finland oy) käyttäen sisäistä menetelmää (Novalab 040) sekä akkreditoitua menetelmää (ISO 20595:2018, mod.). Ilmanäytteenotossa käytetty adsorbenttikeräin analysoitiin kaasukromatografisesti Työterveyslaitoksella käyttäen akkreditoitua KEMIA-TY-006-menetelmää.

2.3. Laboratoriomittakaavan kokeet

2.3.1. Haihdutuskokeet keinotekoisella MTBE-vedellä

Haihdutuskokeessa, jossa malliaineena käytettiin MTBE:ä, selvitettiin eri muuttujien vaikutusta vetyperoksidin reaktionopeuteen sekä MTBE:n poistumiseen. Käytettävät muuttujat olivat vetyperoksidikonsentraatio (0,5, 1, 2 ja

5 M), rauta(III)sulfaattikonsentraatio (0, 0,6, 2 ja 20 mM) sekä kelaattina toimiva trinatiumsitraattilisäys (0 ja 50 mM). Lisäksi raudan hapetusasteen vaikutusta testattiin käyttämällä katalyyttinä 20 mM rauta(II)sulfaattia, jolloin lisätyn raudan määrä oli puolet ja sulfaatti-ionien määrä kolmasosa rauta(III)sulfaattiin verrattuna. Jokaisesta eri käsittely-yhdistelmästä tehtiin kolme rinnakkaista koetta, jolloin kokeita tehtiin yhteensä 120. Lisäksi tehtiin kolme rinnakkaista kontrollia, joihin lisättiin pelkkää MTBE:ä ja ionivaihdettua (Milli-Q®) vettä. Kokeita pelkällä rauta- tai sitraattilisällä ei suoritettu, sillä ilman vetyperoksidia näillä ei voida olettaa olevan vaikutusta MTBE-pitoisuuteen.

Kokeet suoritettiin 1000 ml:n lasipulloissa, joihin lisättiin litra puhdasta hiekkaa. Käytetyn hiekan ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. Ionivaihdettua vettä ja vetyperoksidia lisättiin koeasetelmien mukaisissa suhteissa niin, että pulloihin lisätyn nesteen kokonaistilavuus oli aina 200 ml. Kokeissa, joissa käytettiin rautaa ja sitraattia, aineet sekoitettiin suoraan hiekkaan ennen nesteen lisäämistä. MTBE, jonka pitoisuus oli 750 mg/l, lisättiin nesteeseen juuri ennen pulloihin kaatamista. Nestelisyksen jälkeen pullojen suut peitettiin parafilmillä (Parafilm® M) haihtumisen ehkäisemiseksi. Pulloista mitattiin lämpötila laittamalla lämpömittari parafilmistä läpi, minkä jälkeen samasta reiästä mitattiin välittömästi PID-mittarilla MTBE-pitoisuus. Mittaukset suoritettiin välittömästi nestelisyksen jälkeen sekä 15 minuutin välein kahden tunnin ajan. Kahden tunnin jälkeen tarkkailuväliä pidennettiin puoleen tuntiin ja tarkkailua jatkettiin neljanteen tuntiin asti. Viimeiset mittaukset suoritettiin kokeesta seuraavana päivänä. Mittausten jälkeen pullojen suut peitettiin aina ehjällä parafilmillä.

2.3.2. Kokeet VOC-pilaantuneilla pohjavesillä

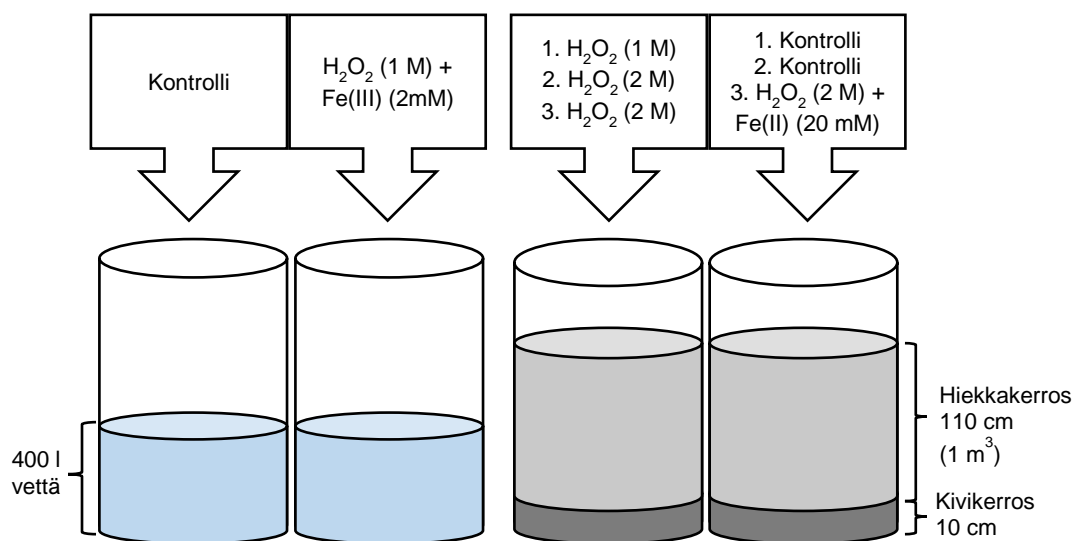
Laboratoriomittakaavassa testattiin myös vetyperoksidin kuplitusmenetelmän soveltuvuutta toiselle malliaineelle, trikloorietyleenille (TCE). Koe suoritettiin 1000 ml:n borosilikaattidekanttereissa. Kontrolleja sekä itse kokeita tehtiin yhteensä kuusi, kummastakin kolme rinnakkaista. Dekanttereihin laitettiin ensin

300 ml puhdasta, kuivaa kvartsihiekkää, johon sekoitettiin 20 mM rauta(III)sulfaattia. Kontrolleihin ei lisätty rautaa. Tähän hiekkamäärään sekoitettiin myös 120 ml nestettä, josta 110 ml oli Motalasta (Ruotsi) 23.3.17 otettua, TCE:llä pilaantunutta pohjavettä. Kontrollidekanttereihin lisättiin TCE-veden lisäksi 10 ml Milli-Q® -vettä ja muihin 10 ml vetyperoksidia (1 M). Lopuksi dekanttereihin lisättiin vielä 700 ml puhdasta ja kuivaa kvartsihiekkää ja reaktion annettiin jatkua yön yli. Kokeesta seuraavana päivänä otettiin vesinäytteet. Kuiva kvartsihiekkä kaadettiin ensin pois, ja määstä kvartsihiekkasta kaadettiin suppilon läpi ultrapuhdaiden dekantterilasien avulla 40 ml:n VOC-pulloihin vettä.

Toisessa vastaavassa kokeessa testattiin vetyperoksidin kykyä haihduttaa haitta-aineita bensiinisaastuneesta pohjavedestä, jota oli tuotu pilaantuneelta alueelta Nastolasta. Koe suoritettiin TCE-kokeen mukaisesti, mutta kymmenkertaisessa mittakaavassa ja vetyperoksidikonsentraatiolla 2 M. Kvartsihiekkalla tehtyjen kokeiden lisäksi suoritettiin kokeet pelkässä vesifaasissa käsittelemällä 1,2 l saastunutta vettä vetyperoksidilla (0,5, 1 ja 2 M). Jokaisesta edellä mainitusta käsittelystä tehtiin kolme toistoa.

2.4. Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet

Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet suoritettiin maaperäntutkimuskeskus Soiliassa, Lahdessa. Tarkoituksena oli tutkia MTBE:n puhdistamista pelkästä vesifaasista sekä maan huokostilassa olevasta vedestä. Kokeet suoritettiin kahdessa teräksisessä sylinterin muotoisessa lysimetrissä (tilavuus 1,7 m³, korkeus 194 cm). Ensimmäisessä kokeessa lysimetrit täytettiin kuvan 1 mukaisesti vedellä ja toisessa kokeessa kivillä ja hiekalla.



Kuva 1. Kaavakuva koeasetelmasta. Lysimetrien korkeus oli 194 cm ja tilavuus noin $1,7 \text{ m}^3$.

Lysimetrikoe aloitettiin vedellä 7.6.2017. Kontrollilysimetriin kaadettiin 400 l vesijohtovettä. Toiseen lysimetriin lisättiin vettä ja vetyperoksidia (35 %) yhteensä 400 l, jolloin vetyperoksidikonsentraatio oli 1 M. Tämän jälkeen kumpaankin lysimetriin lisättiin MTBE:ä 400 ml (750 mg/l), eli viisinkertaisesti Lopella sijaitsevan kenttäkohteen korkeimpaan mitattuun MTBE-pitoisuuteen verrattuna. Lopuksi vetyperoksidireaktioiden katalysoimiseksi vetyperoksidia sisältävään lysimetriin lisättiin 2 mM rauta(III)sulfaattia ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Ensimmäisenä päivänä lysimetreistä otettiin näytteet veden pinnasta ennen rautasulfaatin lisäämistä sekä kolme tuntia kokeen alkamisen jälkeen. Kummastakin lysimetristä otettiin kaksi rinnakkaista vesinäytettä VOC-pulloihin, jotka vietiin jääkaappiin (+4 °C) säilytykseen. Lisäksi lysimetreistä mitattiin lämpötila sekä PID-mittarilla ilman MTBE-pitoisuus. Näytteenotto toistettiin vuorokauden jälkeen. Käsitellystä vedestä määritettiin H_2O_2 -pitoisuus. Liuskatuloksen perusteella vetyperoksidireaktio oli kulunut vuorokaudessa loppuun, joten koetta ei ollut tarpeen jatkaa. Kontrollikokeesta otettiin vielä kuuden päivän kuluttua näyte todentamaan, ettei tilanne näytteenottojen välillä ole muuttunut.

Lysimetrikoe hiekalla aloitettiin 14.6.2017. Lysimetrin pohjalle laitettiin noin 10 sentin kerros (noin 80 l) isokokoisia kiviä ja päälle 1 m³ (1,42 t) hiekkaa (ominaisuudet taulukossa 2), jolloin koko maapatsaan korkeudeksi tuli 120 cm. Hiekasta kosteusanturilla määritetyn kosteuden (5,6 %) perusteella kyseisen hiekkamäärän arvioitiin sisältävän noin 1,34 t hiekkaa ja 80 l vettä. Kontrollilysimetriin lisättiin vielä 80 litraa vettä. Vetyperoksidia sisältävään lysimetriin lisättiin 80 l nestettä, jonka vetyperoksidikonsentraatio oli 2 M. Kumpaankin lysimetriin lisättiin 165 ml (1 500 mg/l) MTBE:ä. Sekä vetyperoksidia että MTBE:ä laitettiin kaksinkertaiset pitoisuudet, sillä hiekan sisältämän veden takia laskettiin laimenevan puoleen lysimetrissä. Vetyperoksidi ja MTBE sekoitettiin ensin veteen, minkä jälkeen neste kaadettiin lysimetreihin. Koska hiekka sisälsi luonnostaan rautaa, rautalisäystä ei tehty.

Lysimetreistä mitattiin lämpötila mahdollisimman pohjasta otetusta kairanäytteestä. Ilman MTBE-pitoisuudet mitattiin PID-mittarilla kairakuopasta. Lysimetrien pohjassa olevien hanojen kautta otettiin MTBE-vesinäytteet VOC-pulloihin ennen kokeen aloittamista sekä ensimmäisen, toisen ja viidennen vuorokauden jälkeen. Kaksi päivää kokeen aloituksesta H₂O₂ oli vetyperoksidiliuskatestin perusteella kulunut lähes loppuun, minkä perusteella pystyttiin päättämään, ettei merkittäviä reaktioita enää tapahdu. Viisi päivää kokeen aloituksesta käsittely toistettiin kaksinkertaisella vetyperoksidipitoisuudella (2 M). Konsentraatiota laskettaessa otettiin huomioon ensimmäisessä vaiheessa lisätty vesi, ja uudeksi nestetilavuudeksi tuli 200 l. Lisäksi kumpaankin lysimetriin lisättiin 750 mg/l MTBE:ä tasaamaan nestelisäyksestä aiheutuvaa laimenemista. Vesinäytteet otettiin kontrollista välittömästi lisäyksen jälkeen sekä kummastakin lysimetristä ensimmäisen ja toisen vuorokauden jälkeen.

Saatujen tulosten perusteella suoritettiin vielä kolmas koe, jossa testattiin, onko edellisellä lisäyskerralla saavutettu puhdistusteho mahdollista toistaa. Käsittelylysimetriin lisättiin 40 l vetyperoksidia, jolloin lysimetrin sisältämän nesteen kokonaistilavuudeksi tuli arviolta 240 l ja vetyperoksidikonsentraatioksi 2 M. Kontrollikäsittelyn sijaan toisessa lysimetrissä testattiin ylimääräisen rautalisän

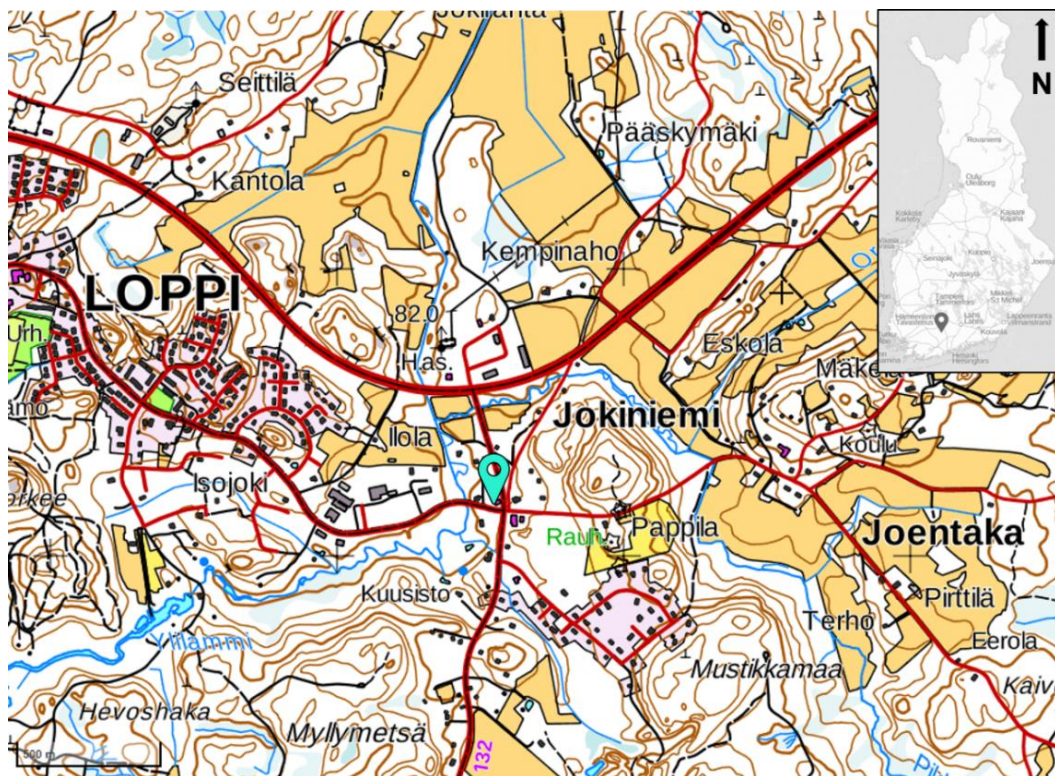
vaikutusta puhdistumistehokkuuteen. Lysimetriin lisättiin 40 l vetyperoksidia sekä 20 mM rauta(II)sulfaattia (FeSO_4). Rauta lisättiin mahdollisimman syvälle kairattuihin koloihin. Kolot tehtiin lähelle toisiaan, jotta voitiin varmistaa raudan ja vetyperoksidin kohtaaminen reaktion aikana. Lisäksi kumpaankin lysimetriin lisättiin vetyperoksidin mukana jälleen 40 ml (750 mg/l) MTBE:ä. Vesinäytteet otettiin ennen kokeen aloitusta sekä tunnin, vuorokauden ja 28 vuorokauden jälkeen.

Lysimetrikoe lopetettiin, kun kolmannen kokeen aloituksesta oli kulunut 28 päivää ja koko hiekkakokeen aloituksesta 49 päivää. Kummastakin lysimetristä otettiin pohjalta vesinäytteet. Lisäksi kokeen purkamisen yhteydessä käsittelylysimetristä otettiin neljä maanäytettä eri syvyyksiltä varmentamaan, ettei pintamaa toimi MTBE:n lähteenä ja että MTBE on tasaisesti jakautunut alueelle.

2.5. Kenttäkoe

2.5.1. Tutkimuskohteen kuvaus

Tutkimuskohde, Salosen Autokorjaamo, sijaitsee Lopella Kanta-Hämeen maakunnassa osoitteessa Jokiniementie 260, 12640 Jokiniemi (kuva 2). FCG Suunnittelu ja tekniikka oy on toteuttanut kohteessa perustutkimuksen vuonna 2014 ja Nordic Envicon oy maaperätutkimuksen vuonna 2016. Kohteessa on toiminut polttoaineiden jakelupiste korjaamotoiminnan yhteydessä vuodesta 1950 noin vuoteen 2002 asti. Kohteessa myytiin bensiiniä, dieseliä ja polttoöljyä, joita varastoitiin maanalaisissa säiliöissä. Korjaamotoiminnan loputtua säiliöt tyhjennettiin mutta niitä ei poistettu. Nykyään kohteessa harjoitetaan pienimuotoista korjaamotoimintaa.

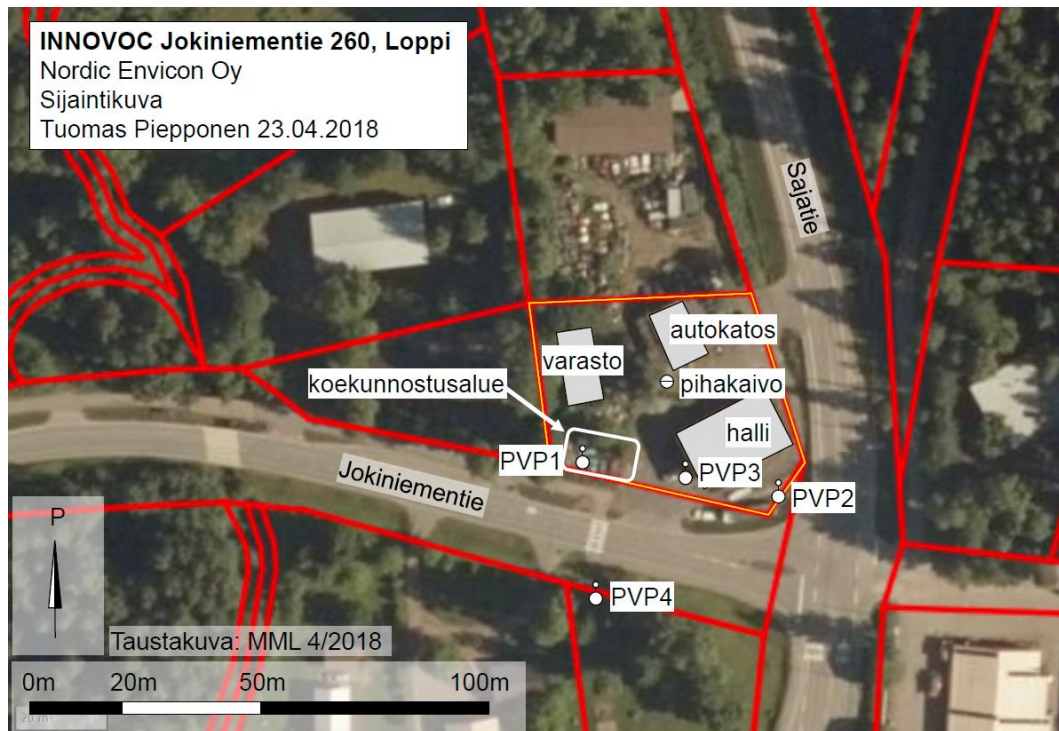


Kuva 2. Tutkimuskohteen (Jokiniementie 260, 12640 Jokiniemi) sijainti (Maanmittauslaitos, Karttapaikka). Mittajana (500 m) on esitetty kuvan vasemmassa alareunassa.

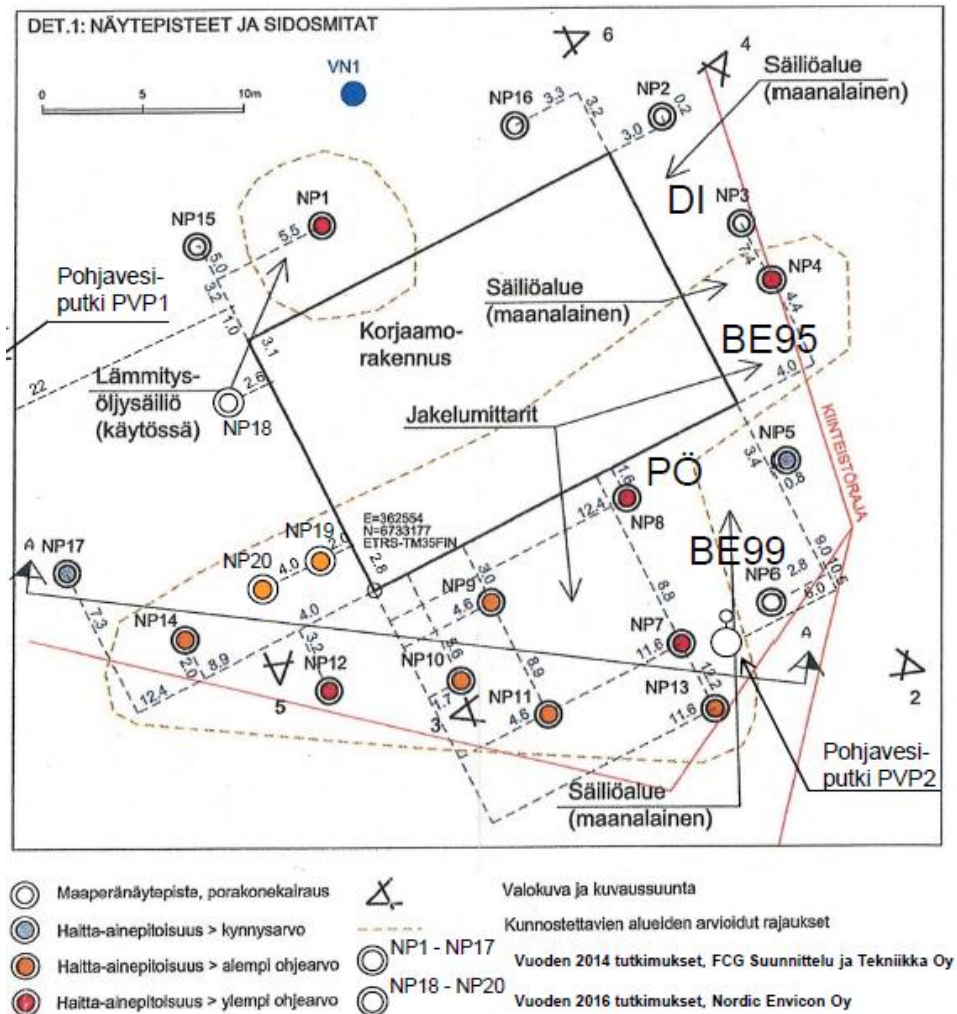
Kohteen piha-alueella on noin metrin paksuinen sorakerros. Piha on pääosin asvaltoitu. Sorakerroksen alapuolinen perusmaa (noin 1–6 m) on siltistä savea, jossa on ohuita hiekkaisia kerrostumia (liite 2). Kohde sijaitsee luokan II pohjavesialueella (Jokiniemi 80443304) ja pohjaveden pinta on noin 3–4 metrin syvyydessä. Kiinteistöllä sijaitsee kaivo, jonka vettä ei käytetä talousvetenä. Lähialueen kaivoista tai niiden käytöstä ei ole tarkkaa tietoa. Pohjaveden arvioitu virtaamissuunta on luoteiseen tai länteen kohti viereistä Nummistenjokea eli Isojokea.

Alueelta otetuista pohjavesinäytteistä on havaittu useita VOC-yhdisteitä. Vuonna 2014 tutkimuksen yhteydessä pihakaivosta otetusta vesinäytteestä (VN1) havaittiin kohonneita bentseenin, oksygenaattien (MTBE ja TAME eli tert-amyylimetyylieetteri) sekä 1,2-dikloorietaanin pitoisuuksia. Kaivo sijaitsee noin 20 m päässä pilaantuneeksi todetusta entisen jakelumittarikentän alueesta (kuvat 3 ja

4), minkä perusteella kulkeutumista on arvioitu tapahtuneen. Koska haitta-aineiden kulkeutuminen pohjaveden mukana kohteen ulkopuolelle on mahdollista, FCG arvioi pohjaveden kunnostukselle olevan tarve. Nordic Enviconin vuonna 2016 suorittamissa lisätutkimuksissa pohjavesiputkessa PVP1 havaittiin oksygenaatteja, muiden haitta-aineiden ollessa alle määritysrajan. Entisen mittarikentän lähellä (PVP2 ja PVP3) puolestaan havaittiin öljyjakeita ja BTEX-yhdisteitä, mutta ei oksygenaatteja. Myös vedellä täyttyneen entisen bensiinisäiliön vesi tutkittiin, ja sen havaittiin sisältävän muun muassa suuria määriä MTBE:ä (150 mg/l). Lisäksi maaperässä on havaittu haitta-aineita ylemmät ohjearvot ylittävinä pitoisuuksina. Maaperästä ja pohjavedestä aiemmin havaitut haitta-aineiden maksimipitoisuudet on esitetty liitteessä 3.



Kuva 3. Tutkimuskohteen koekunnostusalueen, pohjavesiputkien (PVP1–4) sekä pihakaivon (VN1) sijainnit (Nordic Envicon oy).



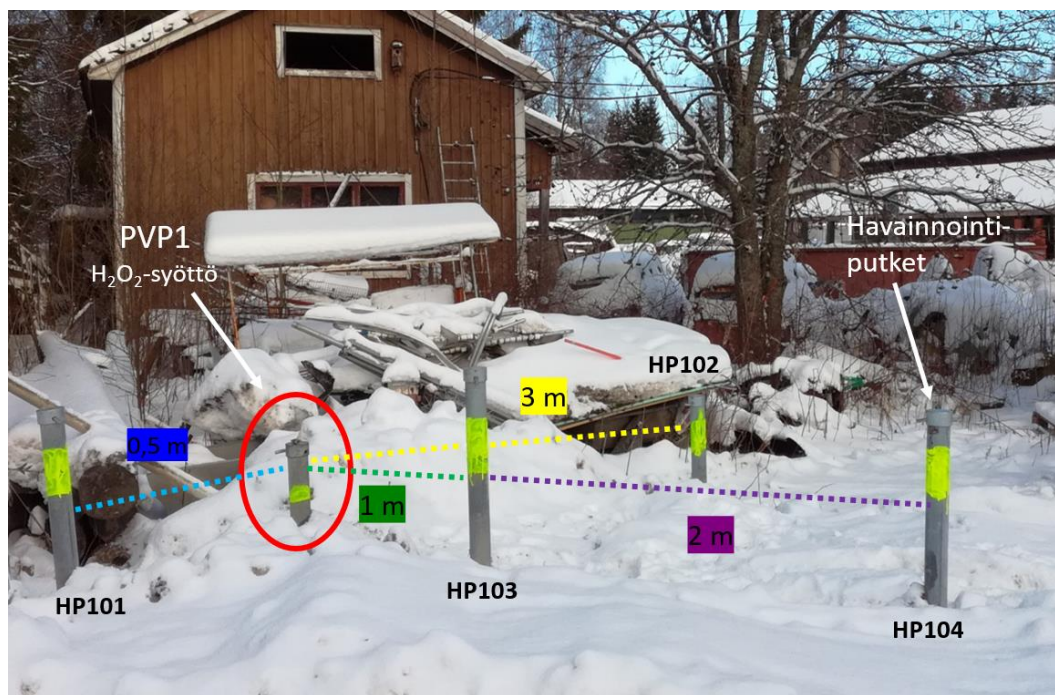
Kuva 4. Kohteen aiempi tutkimuspistekartta, josta näkyy katkoviivoin merkittynä haitta-ainepitoisuuksien perusteella pilaantuneeksi luokiteltu alue (FCG & Nordic Envicon oy).

2.5.2. Koejärjestelyt

Kenttäkoe aloitettiin asennustöillä 8.2.2018. Koealueeksi valittiin pohjavesiputken PVP1 läheinen alue, sillä kyseisestä putkesta vuonna 2016 otetuissa vesinäytteissä oli havaittu MTBE:ä kohonneina pitoisuuksina (0,034 mg/l). Lisäksi valitun alueen oletettiin olevan alkuperäisten pitoisuustietojen perusteella riskitön vaihtoehto kunnostettavaksi koealueeksi, sillä kyseisellä alueella ei ollut havaittu keskiraskaita tai raskaita öljyhiilivetyjakeita. Näitä öljyhiilivetyjakeita ei pystytä haihduttamaan maasta VOC-yhdisteiden tavoin, joten ne voivat mahdollisesti aiheuttaa

kulkeutumisriskin. Kohteen muista alueista poiketen koalueella ei myöskään ollut asfalttipinnoitusta, mikä helpotti kairaustöitä.

Koetta varten maahan kairattiin neljä pystyputkea noin 5,5 metrin syvyydelle. Putket asennettiin pohjavesiputkina, joissa siiviläkerros alkoi 0,5 metrin syvyydeltä. Putkien ympärille asennettiin noin metrin syvyyteen ulottuvat vandaaliputket. Pohjavesiputket asennettiin kuvan 5 osoittamille etäisyyksille toisistaan.



Kuva 5. Syöttöputken sekä havainnointiputkien etäisyydet toisistaan.

Syöttö aloitettiin noin viikko asennustöiden jälkeen. Ennen kokeen alkua syöttö- sekä havainnointiputkista otettiin vesinäytteet 40 ml:n EPA-pulloihin VOC-analyysia varten. Putkista määritettiin myös VOC-pitoisuudet PID-mittarilla. Havainnointiputkesta HP101, josta mitattiin korkein PID-lukema, kerättiin lisäksi pumpulla (SKC 222-3) aktiivinen VOC-näyte adsorbentilla täytettyyn keräimeen.

Koetta varten tyhjään IBC-säiliöön (1 m^3) pumpattiin 50-prosenttista vetyperoksidiliuosta sekä kiinteistön kaivosta vettä yhteensä noin 550 litraa, jolloin

vetyperoksidilaimennoksen pitoisuudeksi tuli noin 17 % (5 M). Vetyperoksidin laimenemista maaperässä ei voitu etukäteen päätellä, mutta oletuksena oli, että kyseisellä pitoisuudella päästäisiin tutkittavalla koealueella lähelle pitoisuutta 2 M, joka oli laboratoriomittakaavan kokeissa havaittu tehokkaaksi pitoisuudeksi. Ensimmäisellä syöttökerralla vetyperoksidia saatiin syötettyä pohjavesiputkeen (PVP1) vain noin 100 l, joka oli kymmenesosan alun perin suunnitellusta syöttömäärästä. Syöttö aloitettiin uudelleen viisi päivää myöhemmin käyttäen pienempää pumppua, jolloin syöttö saatiin suoritettua hitaasti ja hallitusti. Kuitenkin vain noin 200 l peroksidia saatiin syötettyä pohjaveteen, sillä oletettavasti pakkasen kiristyttyä H₂O₂-laimennos alkoi jäätyä, eikä pumppu kyennyt pumppaamaan jäätyvää liuosta. Kolmen viikon kuluttua säiliö täytettiin ja H₂O₂-käsittely toistettiin. Tällä kertaa pohjaveteen syötettiin noin 900 litraa 17-prosenttista H₂O₂-liuosta. Kunnostuksen aikana pohjavesiputkista tarkkailtiin lämpötilaa, happi- ja vetyperoksidipitoisuuksia syöttöpäivänä sekä vuorokauden, viikon ja kolmen viikon jälkeen.

Menetelmän toimivuutta testattiin myös sulan maan aikaan. Ensimmäinen käsittely tehtiin toukokuussa, kun edellisestä syöttökerrasta oli kulunut kaksi kuukautta. Tällä kertaa pohjaveteen lisättiin noin 250 litraa 25-prosenttista vetyperoksidilaimennosta, ja lisäys tehtiin kaikkiin koealueen pohjavesiputkiin. Kaksi viikkoa myöhemmin syöttö päätettiin aloittaa koealueen ulkopuolella korjaamorakennuksen vierellä sijaitsevaan putkeen PVP3 (kuva 3, liite 4), sillä varsinainen koealue oli osoittautunut pohjavesinäytteiden perusteella puhtaaksi. Lisäksi haluttiin selvittää, kulkeutuuko vetyperoksidi oletetun pohjaveden virtaussuunnan mukaisesti kohti koealuetta. Syöttäminen PVP3-putkeen oli kuitenkin hidasta, ja ensimmäisellä kerralla vain noin 60 l liuosta saatiin lisättyä pohjaveteen. Tämän vuoksi syöttämistä jatkettiin loppuvaiheessa valuttamalla vetyperoksidia kolme kertaa viikon ajan hitaasti PVP3-putkeen. Lisäksi putkeen PVP2, josta myös oli havaittu vesinäytteiden perusteella korkeita VOC-pitoisuuksia, syötettiin toiseksi viimeisellä valutuskerralla päivän aikana 100 litraa H₂O₂-liuosta. Käsittelyt lopetettiin 13.7.18, jolloin koko koekunnostuksen kesto

ensimmäisestä syöttöpäivästä alkaen oli 150 päivää. Viimeiset vesinäytteet otettiin kuukausi tämän jälkeen. Taulukossa 3 on esitetty koekunnostuksen aikataulu.

Taulukko 3. Koekunnostuksen aikataulu. Päivinä, jolloin ei ole suoritettu injektointia tai vesinäytteenottoa, on seurattu pohjaveden happi- ja vetyperoksidipitoisuuksia, lämpötilaa sekä pinnankorkeutta.

| Päivä- määrä | Syöttö | Vesi- näytteet | Aika syötöstä (n.) | Syöttömäärä (l) |
|-----------------|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 14.2.18 | kyllä, PVP1 | kyllä | 0 | 100 |
| 19.2.18 | kyllä, PVP1 | ei | 0 | 200 |
| 20.2.18 | ei | ei | 1 vrk | |
| 26.2.18 | ei | ei | 1 vk | |
| 5.3.18 | ei | kyllä | 2 vk | |
| 12.3.18 | kyllä, PVP1 | kyllä | 3 vk | 900 |
| 13.3.18 | ei | ei | 1 vrk | |
| 20.3.18 | ei | ei | 1 vk | |
| 3.4.18 | ei | kyllä | 3 vk | |
| 14.5.18 | kyllä, HP101–4, PVP1 | kyllä | 2 kk | 250 |
| 15.5.18 | ei | ei | 1 vrk | |
| 18.5.18 | ei | ei | 4 vrk | |
| 28.5.18 | kyllä, PVP3 | kyllä | 2 vk | 60 |
| 29.5.18 | kyllä, PVP3 | ei | 1 vrk | 20 |
| 4.6.18 | kyllä, PVP3 | ei | 1 vk | |
| 6.6.18 | kyllä, PVP3 | ei | 0 | 100 (2 vrk:n aikana) |
| 12.6.18 | kyllä, PVP3 | ei | 0 | 150 (1 vk:n aikana) |
| 26.6.18 | ei | kyllä | 2 vk | |
| 29.6.18 | kyllä, PVP3 | ei | 2,5 vk | |
| 6.7.18 | kyllä, PVP2–3 | ei | 0 | 100 (1 vk:n aikana), PVP2: 100 |
| 13.7.18 | ei | ei | 0 | 200 (1 vk:n aikana) |
| 14.8.18 | ei | kyllä | 1 kk | |

2.6. Tilastolliset analyysit

Keinotekoisella MTBE-vedellä suoritettujen laboratoriokokeiden tulosten normaalisuus sekä varianssien samankaltaisuus testattiin IBM SPSS Statistics 24 -ohjelmistolla (IMB Corp., 2016). Aineisto ei ollut log-muunnoksellakaan normaalisti jakautunut eivätkä varianssit yhtä suuret, minkä vuoksi aineistolle tehtiin ei-parametrinen Kruskal-Wallis H -testi. Analyysissä verrattiin eri käsittelyjä (vetyperoksidi- ja

rautakonsentraatio sekä sitraattilisäys) keskenään eri mittausajankohtina. Testin suorittamiseksi kaikki saman mittausajankohdan mittaustulokset yhdistettiin, asetettiin suuruusjärjestykseen ja korvattiin järjestyslukuillaan SPSS:ssä. Järjestyslukuille suoritettiin SPSS:ssä normaali useampisuuntainen varianssianalyysi, mutta tilastolliseen testaukseen käytettiin SPSS:n antaman testisuureen F sijasta testisuuretta H . Tämä testisuure laskettiin kaavan 1 mukaisesti kullekin käsittelylle eri mittausajankohtina käyttäen apuna varianssianalyysin antamia neliösummia (SS):

$$H = \frac{SS}{MS_{TOTAL}} \quad (1)$$

Jossa H = testisuure

SS = järjestyslukujen neliösumma

MS_{TOTAL} = kokonaiskeskineliö

Nimittäjässä esiintyvä termi MS_{TOTAL} laskettiin kaavan (2) mukaisesti:

$$MS_{TOTAL} = \frac{N(N+1)}{12} \quad (2)$$

Jossa N = havaintojen määrä

12 = vakio (Ranta ym. 2012: 332).

Testisuureen H arvoja verrattiin χ^2 -taulukon (Ranta ym. 2012: 544) kriittisiin arvoihin riskitasoilla $\alpha = 0,05, 0,01$ ja $0,001$ vastaavien neliösummien vapausasteita käyttäen. Tulokset, jotka olivat suurempia kuin taulukon arvot, olivat tilastollisesti merkittäviä. Lopuksi pylväskuvaajien avulla tarkasteltiin, mitkä käsittelyistä erosivat tilastollisesti merkittävästi toisistaan.

Lisäksi rautasulfaattikäsittelyille suoritettiin parittainen vertailu mittatikun avulla. Mittatikun pituus laskettiin kaavan (3) mukaisesti:

$$W_I = Q_{0,05(I,\infty)} \sqrt{\frac{n_0(n_0 I)(n_0 I + 1)}{12}} \quad (3)$$

Jossa W_I = mittatikun pituus

$Q_{0,05(I,\infty)}$ = lukuarvo taulukosta 5 %:n riskillä testattaessa (Ranta ym. 2012: 550)

n_0 = kustakin käsittelystä saatujen havaintojen lukumäärä

I = vertailtavien käsittelyjen määrä

Tämän jälkeen jokaiselle eri rautasulfaattikäsittelylle laskettiin järjestyslukusummat laskemalla käsittelyn järjestysluvut yhteen. Käsittelyiden järjestyslukujen erotukset laskettiin taulukkoon ja erotuksia verrattiin mittatikun pituuteen. Käsittelyiden välinen ero oli merkitsevä, mikäli erotustulos oli suurempi kuin mittatikun pituus.

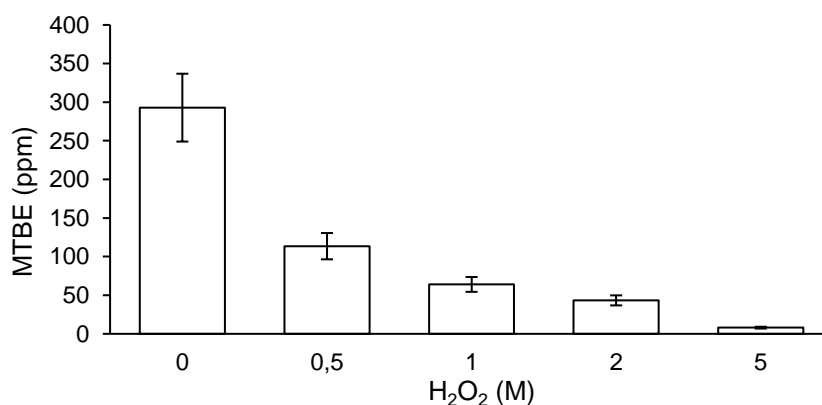
Lysimetrikokeiden tuloksia vertailtiin luottamusvälien avulla, sillä näytteitä ei ollut mahdollista ottaa tarpeeksi tilastollista analyysiä varten. Vertailussa käytettiin 85 % luottamusvälejä. Keskiarvot, joiden luottamusvälit eivät risteä, eroavat tilastollisesti merkittävästi toisistaan (Cumming 2009). Yleensä tapana on käyttää 95 % luottamusvälejä, mutta tällöin ei-päällekkäisten luottamusvälien merkitsevyystaso on todellisuudessa alle 0,05, eli tapa on turhan jyrkkä keskiarvojen välisten erojen testaamiseen. Paras riskitason $\alpha = 0,05$ approksimaatio saavutetaankin käyttämällä 85 % luottamusvälejä. (Payton ym. 2000)

3. Tulokset

3.1. Haihdutuskokeet keinotekoisella MTBE-vedellä

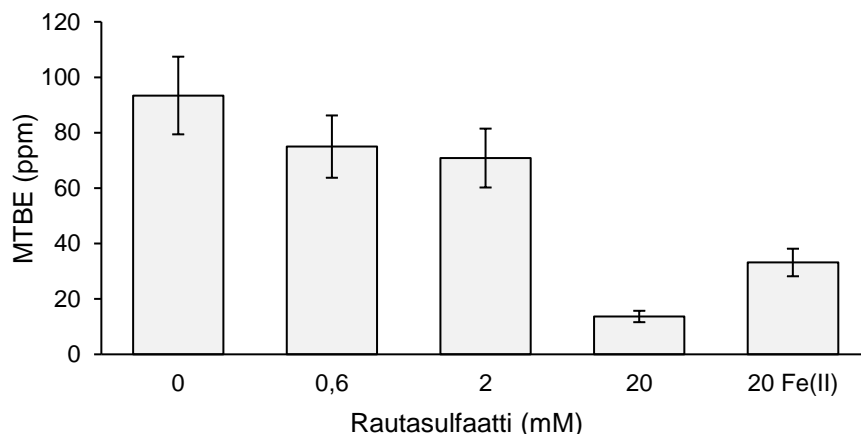
Laboratoriossa suoritettujen haihdutuskokeiden tulosten perusteella paras MTBE:n poistuma saavutettiin käsittelyllä, jossa oli 5 M vetyperoksidia ja 20 mM rauta(III)sulfaattia. Saavutettu keskiarvopitoisuus (3,1 ppm) oli 99 % lähtöpitoisuutta pienempi. Kuvassa 6 on esitettyinä vetyperoksidikonsentraation vaikutus MTBE-pitoisuuteen viimeisellä mittauskerralla (1 vrk kokeen alkamisesta). Kaikissa käsittelyissä, joissa vetyperoksidikonsentraatio oli 5 M,

saavutettiin yli 90 %:n poistuma. Vastaavasti missään alle 1 M vetyperoksidikäsittelyissä yli 90 %:n poistumaan ei ylletty. Heikoin puhdistumistulos kontrollia lukuun ottamatta saavutettiin käsittelyllä 0,5 M H₂O₂, jolloin saavutettiin vain 17 % poistuma. Kontrollissa puolestaan loppupitoisuus oli lähes 37 % lähtöpitoisuutta suurempi. Erot vetyperoksidikonsentraatioiden välillä osoittautuivat Kruskal-Wallis testillä tilastollisesti merkitseväksi kolmella viimeisellä mittauksella (120 min, 180 min ja 1 vrk kokeen alusta).



Kuva 6. Vetyperoksidikonsentraation vaikutus MTBE-pitoisuuteen viimeisellä mittauksella (*keskiarvo ± 85 % luottamusväli, n=30, kontrollissa n=3*).

Kokeissa, joissa ei lisätty rautasulfaattia, MTBE-pitoisuudet jäivät viimeisellä mittauksella selvästi korkeammiksi kuin kokeissa, joissa rautasulfaattilisäys tehtiin (kuva 7). Rauta(III)sulfaatin lisääminen jo pieninä konsentraatioina (0,6 ja 2 mM) tehosti MTBE:n poistumista, tosin näissä tapauksissa yli 95 %:n puhdistuminen saavutettiin vain silloin, kun vetyperoksidikonsentraatio oli suuri, 5 M. Selvästi paras poistuma saavutettiin suurimmalla rautasulfaattikonsentraatiolla (20 mM). Kokeissa, joissa lisättiin 20 mM rauta(II)sulfaattia, MTBE:n poistuma oli keskimäärin 86 %, mutta pitoisuudet jäivät yli kaksi kertaa korkeammiksi kuin kokeissa, joissa lisättiin 20 mM rauta(III)sulfaattia (kuva 7). Erot rautasulfaattikonsentraatioiden välillä osoittautuivat Kruskal-Wallis testillä tilastollisesti merkitseväksi kaikilla muilla paitsi ensimmäisellä (0 min) mittauksella. Mittatikun avulla tehdyn parittaisen vertailun perusteella pitoisuudet rauta(II)- ja rauta(III)sulfaattikäsittelyiden välillä eivät kuitenkaan eronneet tilastollisesti merkittävästi (taulukko 4).



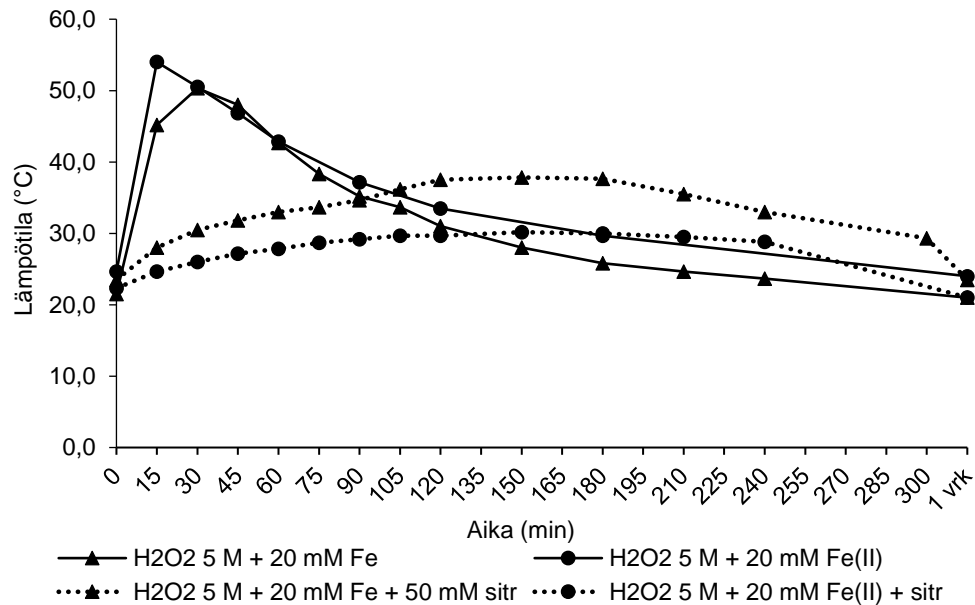
Kuva 7. Rautasulfaattilisäyksen vaikutus MTBE-pitoisuuteen viimeisellä mittauksella (*keskiarvo \pm 85 % luottamusväli, $n = 24$*).

Taulukko 4. Rautasulfaattikäsittelyiden järjestyslukusummien erotukset. Tähdellä merkityt erotukset ovat suurempia kuin mittatikon pituus (657,8), ja siten käsittelyt eroavat toisistaan tilastollisesti merkittävästi.

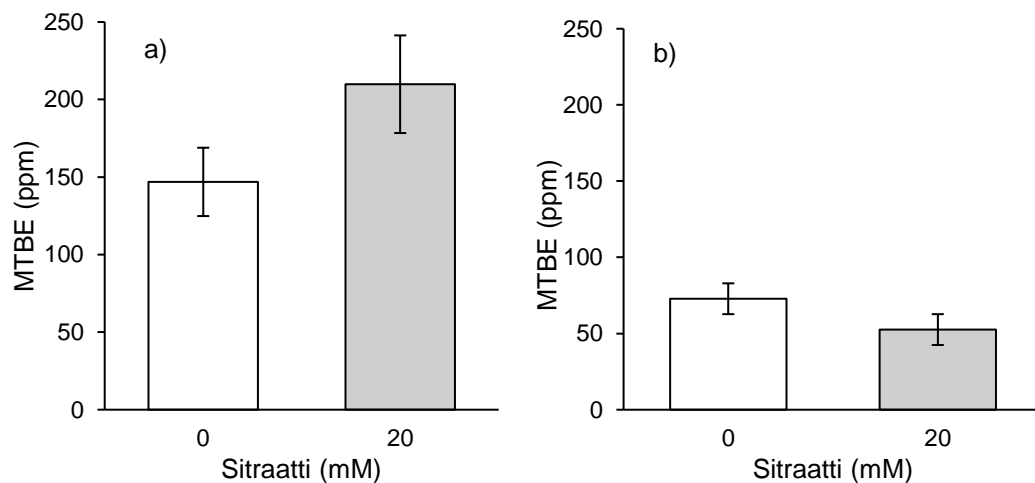
| Pitoisuus (M) | 0,6 | 2 | 20 | 20 (Fe(II)) |
|---------------|-------|-------|--------|-------------|
| 0 | 79,00 | 227,5 | 1182* | 810,0* |
| 0,6 | | 148,5 | 1103* | 731,0* |
| 2 | | | 954,0* | 582,5 |
| 20 | | | | 371,5 |

Sitraatin lisääminen hidasti vetyperoksidin hajoamisreaktioita. Tämä näkyi kokeiden alkupuolella alhaisempina lämpötiloina (kuva 8) sekä korkeampina MTBE-pitoisuuksina (kuva 9a). Sitraattilisäyksen negatiivinen vaikutus MTBE:n poistumaan oli tilastollisesti merkittävä aikavälillä 0–180 min. Viimeisellä mittauksella (1 vrk kokeen alkamisesta) sitraattilisäyksellä ei kuitenkaan havaittu selvää vaikutusta. Kokeissa, joissa tehtiin sitraattilisäys, MTBE:n poistuma viimeisellä mittauksella oli keskimäärin 9 prosenttiyksikköä suurempi kuin kokeissa, joissa sitraattia ei lisätty (kuva 9b). Näin ollen sitraattilisäys vaikutti

lievästi tehostavan MTBE:n poistumaa kokeen lopussa. Ero käsittelyiden välillä ei kuitenkaan ollut Kruskal-Wallis testillä tilastollisesti merkittävä.



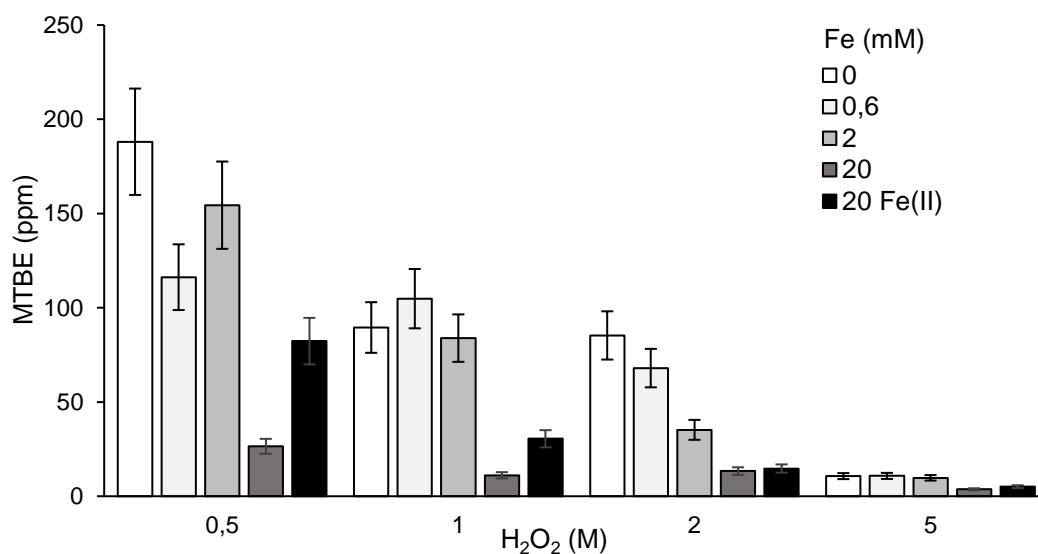
Kuva 8. Sitraattilisäyksen (sitr) vaikutus lämpötilaan (°C) (*keskiarvo*, $n = 3$) 0–300 min ja 1 vrk:n aikana kokeissa, joissa oli käytetty 5 M vetyperoksidia sekä 20 mM rauta(III)- tai rauta(II)sulfaattia.



Kuva 9a-b. Sitraattilisäyksen vaikutus MTBE-pitoisuuteen a) 60 min jälkeen ja b) 1 vrk jälkeen kokeen aloituksesta (*keskiarvo* \pm 85 % *luottamusväli*, $n = 60$).

Rautasulfaattilisäyksen vaikutus oli suhteellisen samankaltainen jokaisella vetyperoksidikonsentraatiolla (kuva 10), mikä viittaa siihen, ettei käsittelyiden

välillä ole yhdysvaikutusta. Yhdysvaikutuksia vetyperoksidin ja raudan välillä ei todettu myöskään Kruskal-Wallis testillä (taulukko 5). Yhdysvaikutuksella tarkoitetaan eri faktoreiden tasojen vaikutusten välistä riippuvuutta (Ranta ym. 2012: 276). Tässä tapauksessa faktoreiden tasoja ovat rauta- ja H_2O_2 -konsentraatiot sekä sitraattilisäys. Yhdysvaikutus puolestaan tarkoittaisi esimerkiksi sitä, että suurimmalla vetyperoksidikonsentraatiolla raudan lisäämisellä ei olisi lainkaan vaikutusta MTBE:n pitoisuuksiin, tai että esimerkiksi rautalisäyksen vaikutus kulkisi toiseen suuntaan kuin pienemmillä H_2O_2 -konsentraatioilla. Myöskään vetyperoksidin ja sitraatin välillä ei ollut tilastollisesti merkittävää yhdysvaikutusta. Sen sijaan rautasulfaatin ja sitraatin sekä vetyperoksidin, rautasulfaatin ja sitraatin välillä oli tilastollisesti merkittävä yhdysvaikutus ajan hetkellä 0 (taulukko 5). Näin ollen esimerkiksi sitraatin vaikutus on voinut olla erilainen eri rauta- ja vetyperoksidipitoisuuksilla. Yhdysvaikutusta on havainnointu kuvissa 11a-b. Muilla mittaushetkillä yhdysvaikutusta ei ollut.

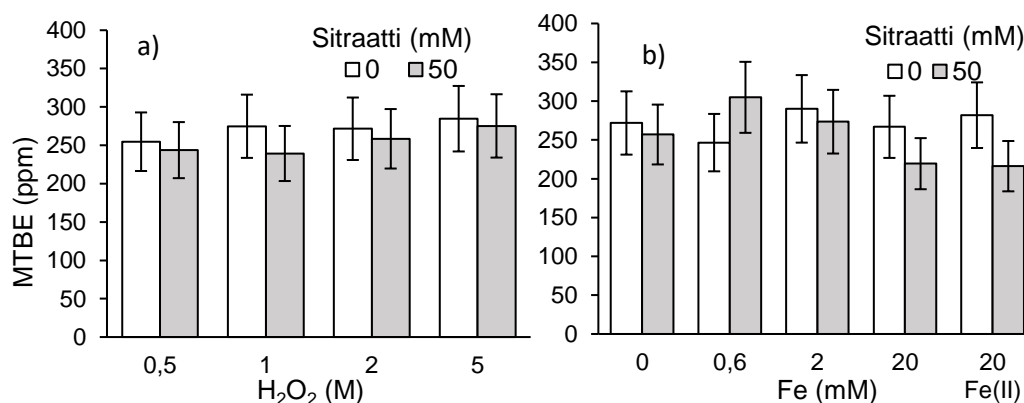


Kuva 10. Vetyperoksidin ja rautasulfaatin vaikutus MTBE-pitoisuuteen viimeisellä mittauksella (*keskiarvo \pm 85 % luottamusväli, $n = 6$*). Käsittelyillä ei ollut tilastollisesti merkittävää yhdysvaikutusta.

Taulukko 5. Vetyperoksidi-, rautasulfaatti- sekä sitraattikäsittelyiden pää- ja yhdysvaikutukset MTBE-pitoisuuksiin. H₂O₂ = vetyperoksidi, Fe = rautasulfaatti, sitr = sitraatti.

| | | 0 | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 180 | 1 vrk |
|--|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | <i>df</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> | <i>H</i> |
| H ₂ O ₂ | 4 | 5,4 | 3,4 | 2,9 | 1,7 | 1,7 | 9,2 | 24,2*** | 43,6*** | 59,7*** |
| Fe | 4 | 9,3 | 46,7*** | 48,6*** | 41,3*** | 45,7*** | 53,2*** | 43,7*** | 41,1*** | 34,5*** |
| Sitr | 1 | 4,8* | 12,3*** | 17,3*** | 19,7*** | 16,2*** | 14,9*** | 7,6** | 5,9* | 0,1 |
| H ₂ O ₂ x Fe | 12 | 20,8 | 9,8 | 7,2 | 9,2 | 11,1 | 7,0 | 6,9 | 6,6 | 7,3 |
| H ₂ O ₂ x sitr | 3 | 0,8 | 5,9 | 3,6 | 4,0 | 7,2 | 7,1 | 4,6 | 6,0 | 1,0 |
| Fe x sitr | 4 | 14,2** | 2,7 | 3,6 | 5,8 | 5,9 | 3,0 | 6,2 | 3,3 | 4,1 |
| H ₂ O ₂ x Fe x sitr | 12 | 22,6* | 13,4 | 9,7 | 14,3 | 12,2 | 7,9 | 7,3 | 4,3 | 2,5 |

* $\alpha < 0,05$; ** $\alpha < 0,01$; *** $\alpha < 0,001$



Kuva 11a–b. Sitraatin ja a) vetyperoksidin (ei yhdysvaikutusta) sekä b) rautasulfaatin (yhdysvaikutus) vaikutus MTBE-pitoisuuksiin ajan hetkellä 0 min (keskiarvo \pm 85 % luottamusväli, $n = 15$ kuvassa a ja $n=24$ kuvassa b).

3.2. Kokeet VOC-pilaantuneilla pohjavesillä

Laboratoriokokeessa, jossa tutkittiin Motalasta (Ruotsi) tuodun, TCE:llä pilaantuneen pohjaveden puhdistumista, ei alitettu määritysrajaa. Pitoisuuksissa saavutettiin kuitenkin yli 99 %:n poistuma. Nastolasta tuodulla, bensiinisäastuneella vedellä, pitoisuudet laskivat alle määritysrajan jo pienimmällä vetyperoksidikonsentraatiolla (0,4 M), kun kokeet suoritettiin vesifaasisissa. Myös

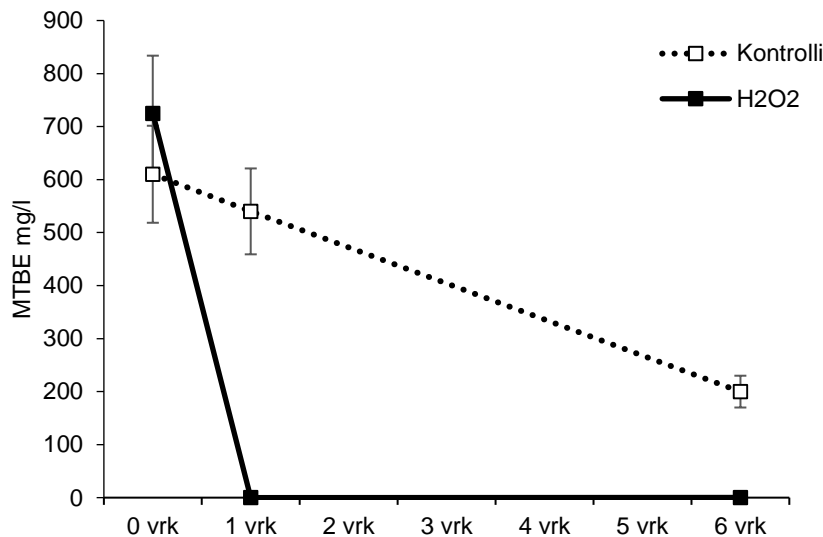
hielessä suoritetuissa kokeissa päästiin kaikkien yhdisteiden osalta alle määritysrajan, kun vetyperoksidikonsentraatio oli 2 M. Vetyperoksidin vaikutus oli samankaltainen kaikissa yhdisteryhmissä (halogenoidut, aromaattiset, eetterit ja alifaattiset yhdisteet). Taulukossa 6 on esitetty TCE- ja bensiinisäastuneella vedellä suoritettujen kokeiden tulokset. Alkutilannetta korkeammat kontrollipitoisuudet johtuvat todennäköisesti veden kerrostumisesta koetilanteesta, kun taas alkutilanteesta vesi oli hyvin sekoittunutta.

Taulukko 6. Motalasta (Ruotsi) ja Nastolasta tuotujen vesien laboratoriokokeiden tulokset.

| Yhdisteryhmä | Yhdiste | Pitoisuus (µg/l) | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|----------------------|-----------|-----------|---------|---------|---------------------|---------|
| Halogenoidut | Motala | Alku | | | | | Vesi kiintoaineessa | |
| | | | | | | | Kontrolli | 1 mol/l |
| | TCE | 3700 | | | | | 310 | 2 |
| Nastola | | Irrallinen vesifaasi | | | | | Vesi kiintoaineessa | |
| | | Alku | Kontrolli | 0,4 mol/l | 1 mol/l | 2 mol/l | Kontrolli | 2 mol/l |
| | | | | | | | | |
| Aromaattiset | 1,2-dibromietaani | 1 | 1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | <0,1 |
| | Bentseeni | 2 | 4 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | <0,1 |
| | Toluenei | 130 | 250 | <1 | <1 | <1 | 69 | <1 |
| | Etyylibentseeni | 79 | 120 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3 | <0,1 |
| | m+p-ksyleeni | 130 | 230 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 170 | <0,1 |
| | o-ksyleeni | 120 | 200 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 140 | <0,1 |
| | n-propyylibentseeni | 0,1 | 0,3 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| | Isopropyylibentseeni | 0,2 | 0,2 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| | 2-etyylitolueeni | 10 | 14 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 10 | <0,1 |
| | 3-etyylitolueeni | 10 | 15 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 12 | <0,1 |
| | 4-etyylitolueeni | 7 | 11 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 7 | <0,1 |
| | 1,2,3-trimetyylibentseeni | 8 | 12 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 10 | <0,1 |
| | 1,3,5-trimetyylibentseeni | 1 | 13 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 8 | <0,1 |
| | 1,2,3,5-tetrametyylibentseeni | 2 | 3 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 2 | <0,1 |
| | 1,2,4,5-tetrametyylibentseeni | 1 | 2 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 1 | <0,1 |
| | Naftaleeni | 2 | 3 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 5 | <0,5 |
| Eetterit | MTBE | 2 | 3 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 3 | <0,1 |
| | TAME | 1 | 1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0,6 | <0,1 |
| Alifaattiset | 2-metyylipentaani | 4 | 4 | <1 | <1 | <1 | 2 | <1 |
| | 3-metyylipentaani | 3 | 3 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| | Metyyli-syklopentaani | 2 | 3 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 1 | <0,5 |
| | Sykloheksaani | 1 | 2 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 0,7 | <0,5 |

3.3. Pilot-mittakaavan lysimetrikokeet

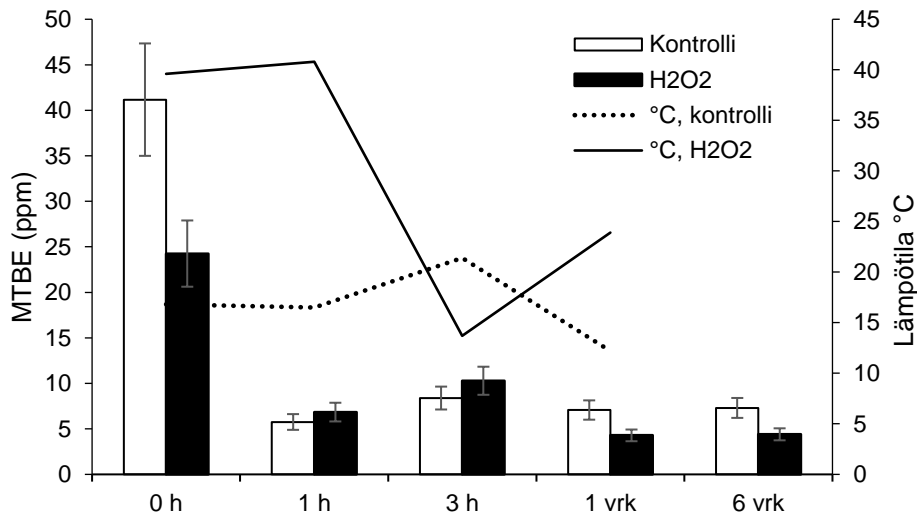
Vedellä suoritetussa lysimetrikokeessa vetyperoksidiannoksella 1 M ja laskennallisella MTBE-pitoisuudella 750 mg/l käsitelty vesi puhdistui lähes 100-prosenttisesti yhdessä vuorokaudessa (kuva 12). Liuskatulosten perusteella vetyperoksidi oli kulunut loppuun jo vuorokaudessa, joten koetta ei ollut tarpeen jatkaa. Kuuden vuorokauden kuluttua kokeen aloituksesta otetuista näytteistä havaittiin, että kontrollilysimetrissä pitoisuudet olivat hieman laskeneet mutta odotetun kaltaisesti kuitenkin yhä korkeat (keskiarvo 200 mg/l). Poistuma kontrollilysimetrissä jäi vain 67 prosenttiin. Viiden vuorokauden seisotuksen jälkeen vetyperoksidilla käsitellyn veden MTBE-pitoisuus oli noussut pitoisuudesta 2,5 µg/l pitoisuuteen 18 µg/l.



Kuva 12. Käsittelyn vaikutus MTBE-pitoisuuteen (mg/l) vesifaasissa ajan suhteen (keskiarvo \pm 85 % luottamusväli, $n=2$).

Lysimetrien ilmasta PID-mittarilla mitatut pitoisuudet laskivat ajan kuluessa kummassakin lysimetrissä noin 82 %, kontrollilysimetrissä pitoisuuksien jäädessä noin 3 ppm korkeammaksi kuin vetyperoksidilysimetrissä (kuva 13). Näin ollen vesianalyysituloksista ilmennyt teho ei heijastunut PID-tuloksiin. Ilman taustapitoisuus mittausten aikana oli noin 4 ppm, minkä vuoksi kokeessa ei tätä alhaisempia pitoisuuksia mitattu. Lämpötilakuvaajasta (kuva 13) nähdään, että

vetyperoksidilisäys nosti lysimetrin veden lämpötilan heti lähes 40 °C:een. Kontrollilysimetrissä lämpötila oli 20 °C matalampi, lämpötilavaihteluiden mukaillessa vuorokauden lämpötilavaihteluja. Lysimetrien lämpötilojen välillä oli vielä seuraavanakin aamuna noin 10 °C:n ero.

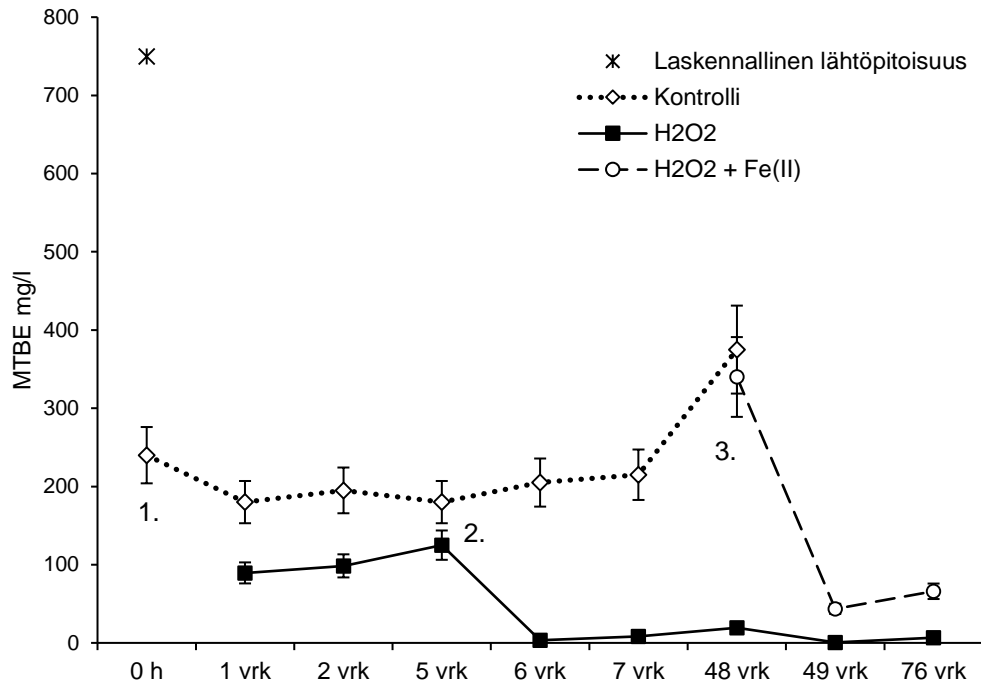


Kuva 13. Pylväskuvaaja lysimetrien ilmastä mitatuista MTBE-pitoisuuksista (ppm) eri mittausajankohtina (*keskiarvo ± 85 % luottamusväli, n=7*) sekä viivakuvaaja lysimetrien lämpötiloista (°C) (aikasarja ei ole tasaisesti jatkuva).

Hiekalla suoritettussa lysimetrikokeessa ensimmäinen vetyperoksidikäsittely konsentraatiolla 1 M ei johtanut merkittävään MTBE-pitoisuuden laskuun (kuva 14). Pitoisuudet viidentenä päivänä käsittelystä olivat vain 31 % pienemmät kontrollikokeen pitoisuuksiin verrattuna. Lisäksi kokeessa havaittiin, että vain noin kolmasosa syötetystä MTBE:stä näkyi kontrollilysimetrin pohjalta otetusta näytteestä muutama tunti kokeen alkamisen jälkeen. Lysimetrissä, jossa oli suoritettu vetyperoksidikäsittely, ei voitu ottaa heti käsittelyn jälkeen näytettä analysoitavaksi, sillä nestefaasi reagoi yhä kiivaasti.

Toisen H₂O₂-lisäyksen (2 M) jälkeen MTBE-pitoisuuksissa havaittiin selkeä lasku (kuva 14). Päivän jälkeen käsittelystä pitoisuudet olivat jopa alle 2 % kontrollikokeen pitoisuuksista, ja saavutettu poistuma oli lähes 94 %. Kuten vesifaasissa, myös hiekkakokeissa MTBE-pitoisuuksien havaittiin nousevan lievästi seisotuksen myötä, jolloin toisella käsittelykerralla saavutettu poistuma

laski 85 %:iin. Kontrollikokeessa pitoisuudet lähes kaksinkertaistuivat noin 40 vuorokauden seisotuksen aikana.



Kuva 14. Käsittelyn vaikutus MTBE-pitoisuuteen (mg/l) ajan funktiona (*keskiarvo* \pm 85 % *luottamusväli*, $n = 2$). Kuvaajassa on esitetty aikasarjana lysimetreissä hiekalla suoritettut käsittelyt: 1. MTBE-veden ja vetyperoksidin (1 M) syöttö maahan, 2. toinen H₂O₂-syöttö (2 M), 3. kolmas syöttö (2 M H₂O₂, kontrollissa 2 M H₂O₂ + 20 mM Fe(II)). Kokeen alussa (0 h) vetyperoksidikäsitelystä ei voitu ottaa näytettä, sillä reaktio oli yhä käynnissä. Aikasarja ei ole tasaisesti jatkuva.

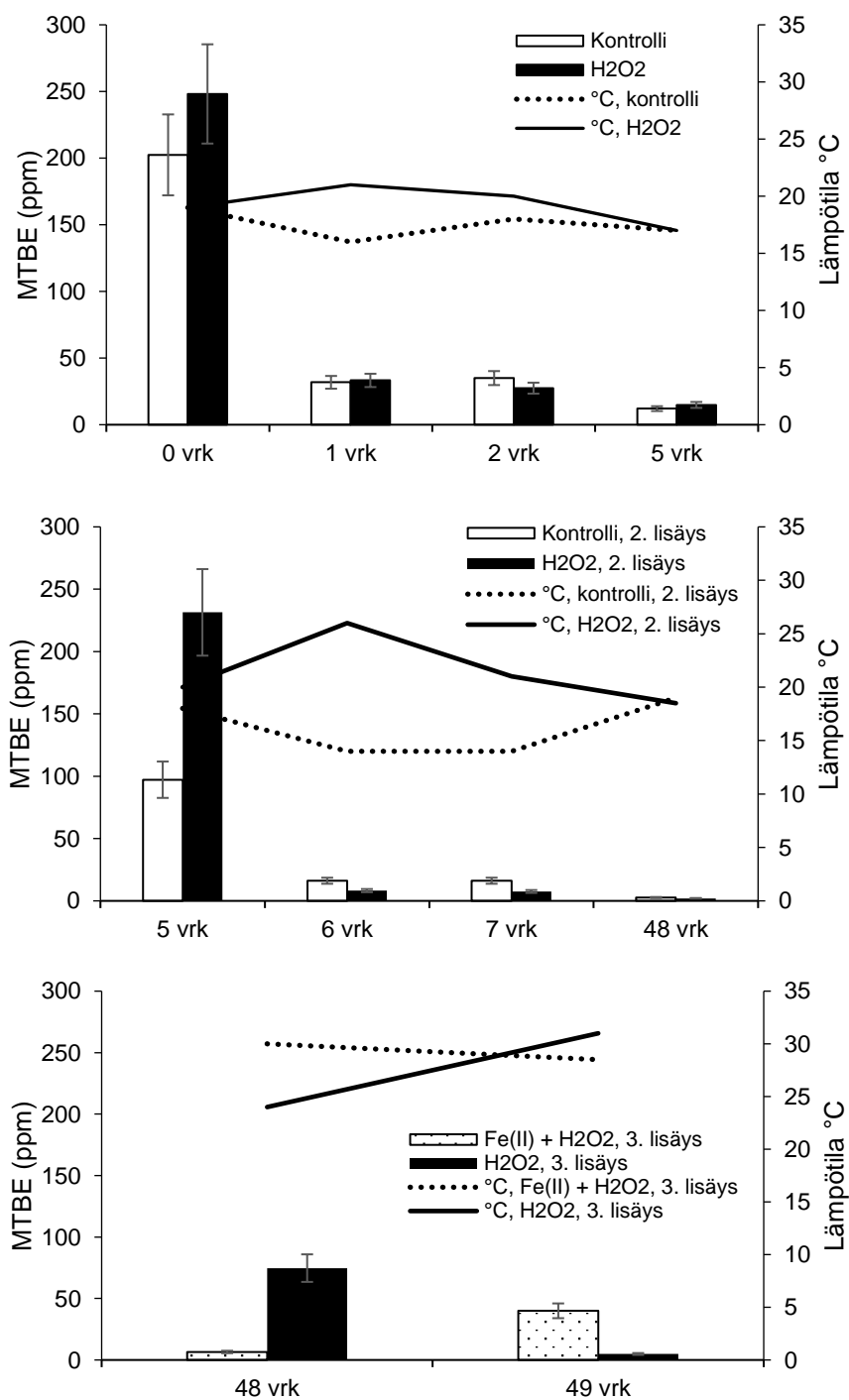
Kolmas lisäys tehtiin, kun koko hiekkakokeen aloittamisesta oli kulunut 48 vuorokautta. Lysimetrissä, jossa toistettiin 2 M H₂O₂-käsittely, MTBE-pitoisuuksien havaittiin laskevan yhdessä vuorokaudessa jälleen lähes 97 % (kuva 14). Kuten toisella syöttökerralla, tälläkin kertaa vajaan kuukauden seisotuksen aikana MTBE-pitoisuudet olivat nousseet, minkä myötä viimeisen H₂O₂-käsittelyn teho jäi vain 66 %:iin. Kaikkien kolmen vetyperoksidikäsitelystä jälkeä lopullinen pitoisuus (6700 µg/l) oli jopa 99 % pienempi verrattuna syötettyyn laskennalliseen MTBE-pitoisuuteen.

Kontrollilysimetrissä MTBE-pitoisuus oli laskenut 48 vuorokauden aikana vain 50 % laskennallisesta alkupitoisuudesta (kuva 14). Kolmatta kontrollikäsitelyä ei

tehty, vaan viimeisellä kerralla aiemmin kontrollina käytettyyn lysimetriin lisättiin rauta(II)sulfaattia (20 mM) ja vetyperoksidia (2 M). Tällä haluttiin testata katalyyttilisäyksen vaikutusta puhdistumistehokkuuteen pelkkään vetyperoksidikäsitteilyyn verrattuna. Rautasulfaatin ja vetyperoksidin lisääminen näkyi selvänä MTBE-pitoisuuden laskuna, ja vajaan kuukauden seisotuksen jälkeen MTBE:n poistuma oli 82 %.

Hiekkakokeessa lysimetricien ilmasta PID-mittarilla mitatut MTBE-pitoisuudet laskivat myös selvästi ajan myötä (kuva 15a–c). Kaikissa sekä kontrolli- että H₂O₂-lysimetrissä suoritetuissa kokeissa pitoisuudet laskivat yli 90 % alkutilanteeseen nähden, joten myöskään hiekkakokeissa ilmasta mitatut pitoisuudet eivät heijastelleet vedestä mitattuja pitoisuuksia. Muista kokeista poiketen lysimetrissä, johon viimeisellä kerralla lisättiin vetyperoksidia sekä rauta(II)sulfaattia, ilman MTBE-pitoisuus nousi noin kuusinkertaiseksi. Ilman taustapitoisuus oli noin 4 ppm kaikkina muina mittauspäivinä paitsi 48. ja 49. päivä, jolloin taustapitoisuus oli suunnilleen 2 ppm.

Lämpötila hiekkakokeessa nousi vetyperoksidikäsitteilyn seurauksena hitaammin kuin vesifaasissa suoritettussa kokeessa (kuva 15a–c). Poikkeuksen teki kolmannen reagenssilisäyksen rauta(II)sulfaattilisäys, sillä lähes välittömästi reagenssilisäyksen jälkeen lämpötila lysimetrin pinnalla nousi yli mitta-asteikon (yli 100 °C) ja vesi alkoi höyrystyä. Syvemmältä lysimetristä kairalla otetusta näytteestä mitattiin lämpötilaksi 30 °C, joka sekin oli 4–10 °C korkeampi kuin lämpötilat pelkkien vetyperoksidilisäysten jälkeen.



Kuva 15a–c. Pylväskuvaajat lysimetrien ilman MTBE-pitoisuuksista (ppm) (*keskiarvo* \pm 85 % *luottamusväli*, $n=7$) sekä viivakuvaajat lysimetrien lämpötiloista (°C) eri mittausajankohtina a) ensimmäisen, b) toisen ja c) kolmannen reagenssilisäyksen jälkeen. Viivakuvaajat eivät ole ajan suhteen tasaisesti jatkuvia.

Kokeen purkamisen yhteydessä otetuista maanäytteistä havaittiin, että MTBE-pitoisuus hiekassa nousi syvyyden mukaan (taulukko 7). Kaikkein alimmaisessa näytteessä (90–120 cm) oli suurin MTBE-pitoisuus. Toisaalta MTBE-pitoisuuksien ja kuiva-aineen massaprosentin välillä oli selvä negatiivinen korrelaatio ($r=0,99$). Mitä pienempi kuiva-aineen osuus eli mitä kosteampaa maa-aines oli, sitä suurempi oli MTBE-pitoisuus.

Taulukko 7. MTBE-pitoisuudet (mg/kg) sekä kuiva-aineen määrä massaprosenteina eri näytteenottosyvyyksillä.

| Syvyys (cm) | MTBE (mg/kg) | Kuiva-aine (m-%) |
|-------------|--------------|------------------|
| 0–30 | <0,05 | 96 |
| 30–60 | 0,16 | 95 |
| 60–90 | 0,23 | 94 |
| 90–120 | 0,52 | 91 |

3.4. Kenttäkoe

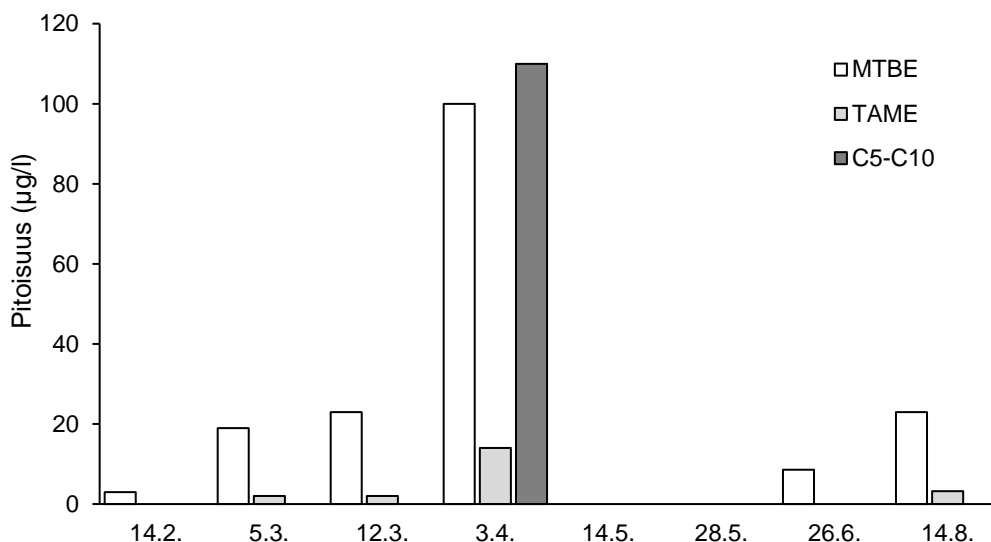
Ennen kenttäkokeen alkua syöttö- ja havainnointiputkista otetuista vesinäytteistä osoittautui, että alue oli VOC-yhdisteiden osalta lähes puhdas. Vain MTBE:ä oli yli määrittäysrajan neljässä putkessa (taulukko 8), eikä muita VOC-yhdisteitä havaittu. Havainnointiputkesta HP101 (kuva 5, liite 1) pumpulla otetun aktiivisen ilmanäytteen perusteella TVOC-pitoisuus oli myös pieni, 4,7 mg/m³. Kahden kuukauden kuluttua kunnostuksen päättymisestä, ennen kenttäkokeen toista vaihetta, kaikki pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan. Kunnostuksen aikana VOC-pitoisuuksia seurattiin havainnointiputkista HP101 sekä HP104. Pitoisuudet eivät laskeneet heti, vaan jopa nousivat ajan myötä (kuvat 16 ja 17). Lisäksi putkessa HP104 havaittiin kunnostuksen aikana MTBE:n ohella toista oksygenaattia TAME:a sekä bensiinijakeita (C₅–C₁₀). Kuukausi kunnostuksen toisen vaiheen jälkeen havaittiin, että MTBE-pitoisuudet näissä putkissa olivat nousseet jopa lähtöpitoisuuksia korkeammiksi (taulukko 8, kuvat 16 ja 17). Lisäksi kummastakin

putkesta havaittiin TAME:a. Putkessa HP102 analysoitujen VOC-yhdisteiden pitoisuudet olivat yhä alle määritysrajan. Lopuista kahdesta putkesta ei otettu näytteitä aikaisempien puhtaiden näytteiden ja resurssien vuoksi.

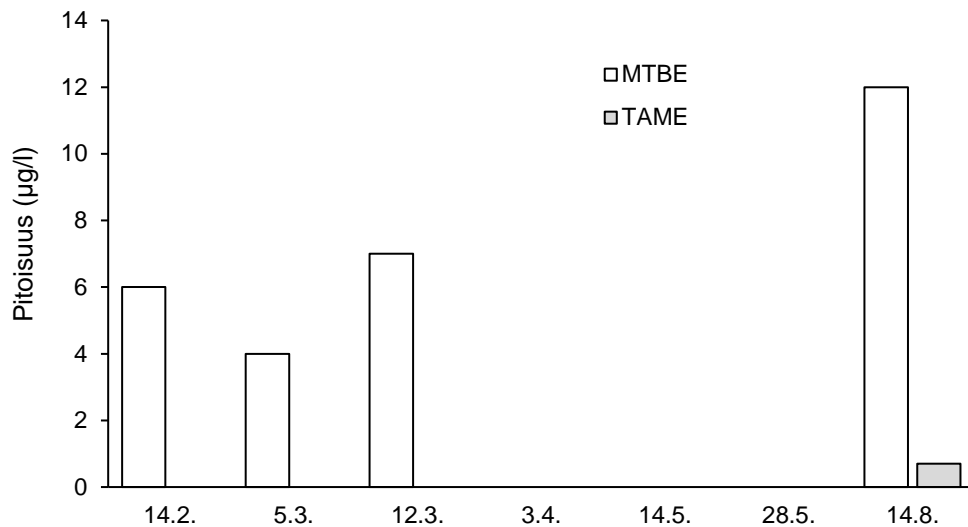
Taulukko 8. Koalueelta otettujen vesinäytteiden MTBE-pitoisuudet (µg/l) ennen kunnostuksen alkamista sekä noin kaksi kuukautta kunnostuksen päättymisen jälkeen.

| Pvm | HP101 | HP102 | HP103 | HP104 | PVP1 |
|---------|-------|-------|-------|-------|------|
| 14.2.18 | 6 | <1 | 1 | 3 | 3 |
| 14.5.18 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| 14.8.18 | 12 | <0,5 | NA* | 23 | NA |

*NA = ei analysoitu

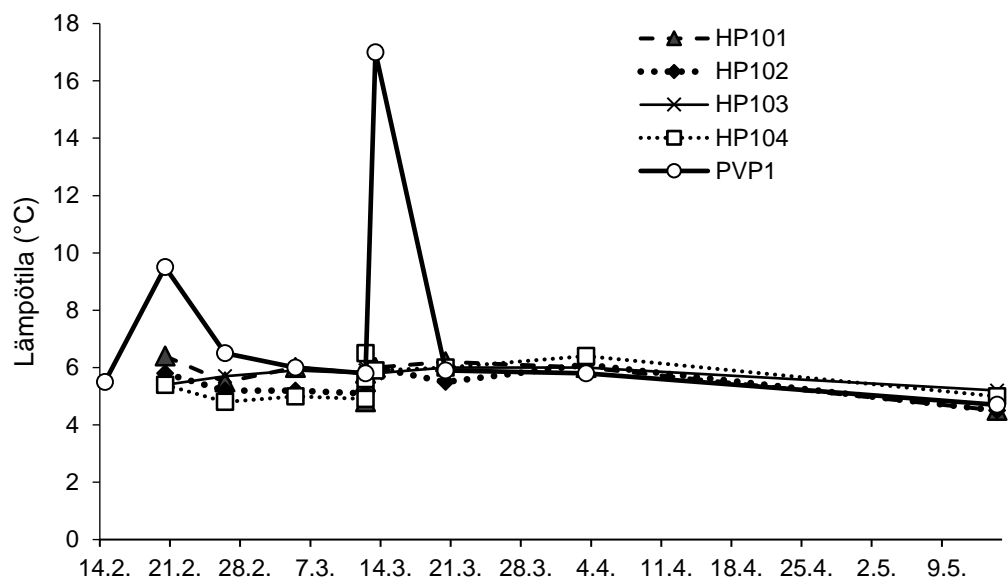


Kuva 16. VOC-yhdisteiden pitoisuuksien muutos havainnointiputkessa HP104. Päivinä 14.5. ja 28.5. pitoisuudet olivat alle määritysrajan.



Kuva 17. MTBE:n ja TAME:n pitoisuudet havainnointiputkessa HP101. Huhti-toukokuun mittauspäivinä pitoisuudet olivat alle määrittäysrajan.

Vetyperoksidin havaittiin levinneen epätasaisesti koko tutkittavalle koalueelle. Vetyperoksidireaktioiden aiheuttama lämpötilan nousu näkyi selvästi vain syöttöputkessa PVP1 (kuva 18). Sen sijaan vetyperoksidi- ja happipitoisuus nousivat selvästi syöttöputken lisäksi sitä lähinnä sijaitsevassa havainnointiputkessa HP101 (taulukko 9, kuva 19). Talven viimeisen syöttökerran jälkeisenä päivänä oli havaittavissa, että vetyperoksidi oli vaahdonnut maan pinnalle noin kolmen metrin päähän syöttöputkesta, pohjaveden virtauksen suuntaisesti luoteeseen kohti viereistä jokea ja näin ollen poispäin koalueesta (liite 7).



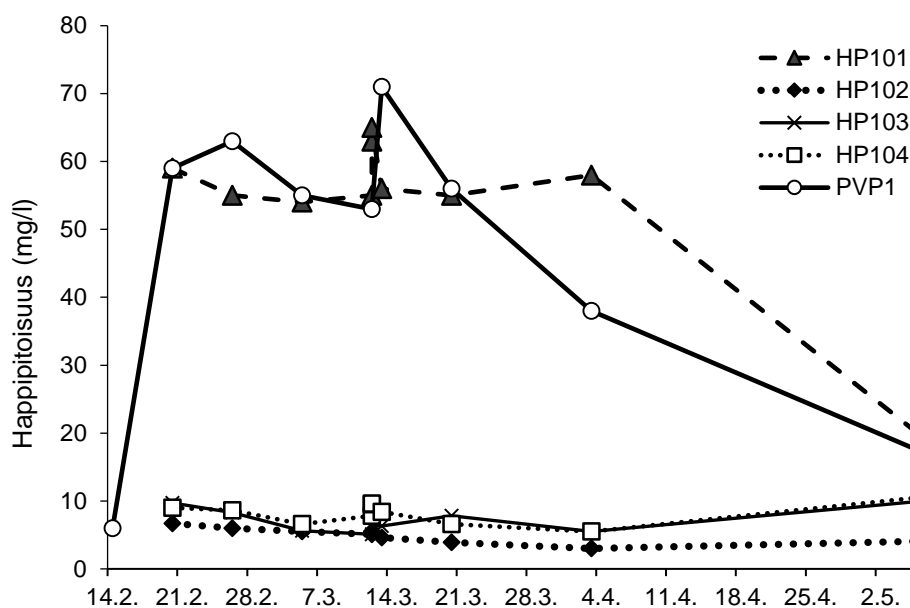
Kuva 18. Lämpötilan muutos syöttö- ja havainnointiputkissa kolmen ensimmäisen koekuukauden aikana.

Taulukko 9. Vetyperoksidipitoisuudet (mg/l) syöttö- ja havainnointiputkissa talven ja kevään aikana. Tulokset ovat puolikvantitatiivisia (liuskojen mittausalue 0–100 mg/l, 1–100 mg/l = 0,0001–0,01 % = 0,03–3 mM). Näytteitä ei voitu laimentaa, joten 100 mg/l vetyperoksidia sisältävissä näytteissä todellinen pitoisuus on voinut olla paljon tätä suurempi.

| Pvm | HP101 | HP102 | HP103 | HP104 | PVP1 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 20.2. | 100 | 3 | 10 | 3 | 100 |
| 26.2. | 30 | 3 | 3 | 30 | 30 |
| 5.3. | 30 | 0 | 1 | 1 | 30 |
| 12.3. ^a | 30 | 0 | 0 | 1 | 30 |
| 12.3. ^b | 30 | 10 | 30 | 10 | NA* |
| 13.3. | 100 | 1 | 30 | 3 | 100 |
| 20.3. | 30 | 1 | 3 | 1 | 30 |
| 3.4. | 30 | 1 | 0 | 0 | 3 |
| 14.5. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

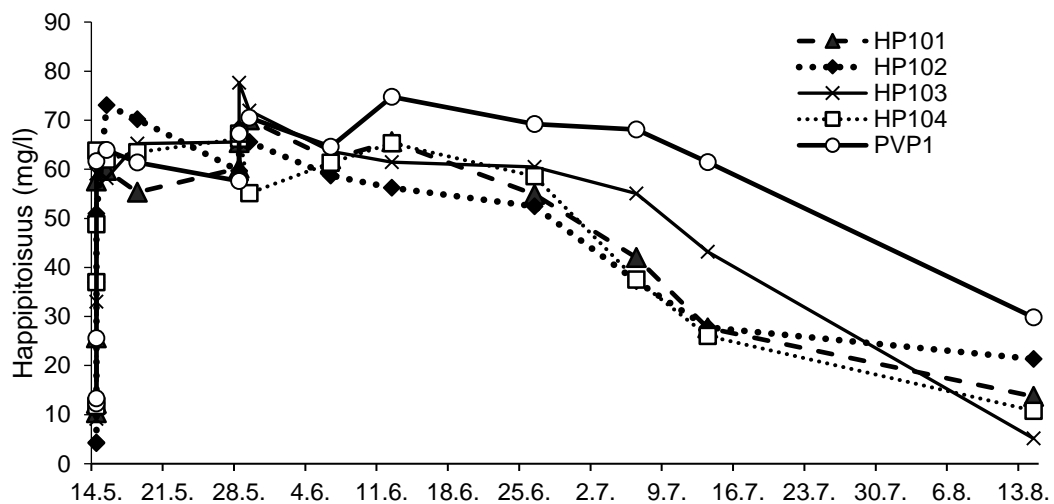
a) ennen syöttöä, b) syöttöpäivän jälkeen

*syöttö putkeen, pitoisuutta ei mitattu



Kuva 19. Happipitoisuuden (mg/l) muutos syöttö- ja havainnointiputkissa kolmen ensimmäisen koekuukauden aikana.

Toukokuussa sulan maan aikaan vetyperoksidi reagoi paljon nopeammin ja kiivaammin, joskin myös vetyperoksidin pitoisuus oli suurempi (25 %). Jo lähes välittömästi syötön alettua pintamaa alkoi paikoitellen kuplia vaahtomaisesti. Lisäksi mitattujen happipitoisuuksien perusteella voidaan päätellä, että käsittelyn vaikutussäde oli laajempi. Vaikka toukokuun 14. päivän jälkeen alkuperäiselle koalueelle ei enää syötetty lisää vetyperoksidia, alueen happipitoisuudet vaihtelivat, eivätkä laskeneet täysin tasaisesti (kuva 20). Happipitoisuuden nousu putkissa heijastelee päiviä, jolloin PVP3-putkeen on syötetty vetyperoksidia. Lisäksi koalueella havaittiin, että vetyperoksidin määrä alkukesästä nousi, vaikkei vetyperoksidia enää lisätty koalueen pohjavesiputkiin. Parhaimmillaan vetyperoksidin havaittiin levinneen kaikkiin kohteen pohjavesiputkiin (taulukko 10).



Kuva 20. Happipitoisuuden (mg/l) muutos syöttö- ja havainnointiputkissa kahden viimeisen koekuukauden aikana sekä kuukauden seisotuksen jälkeen.

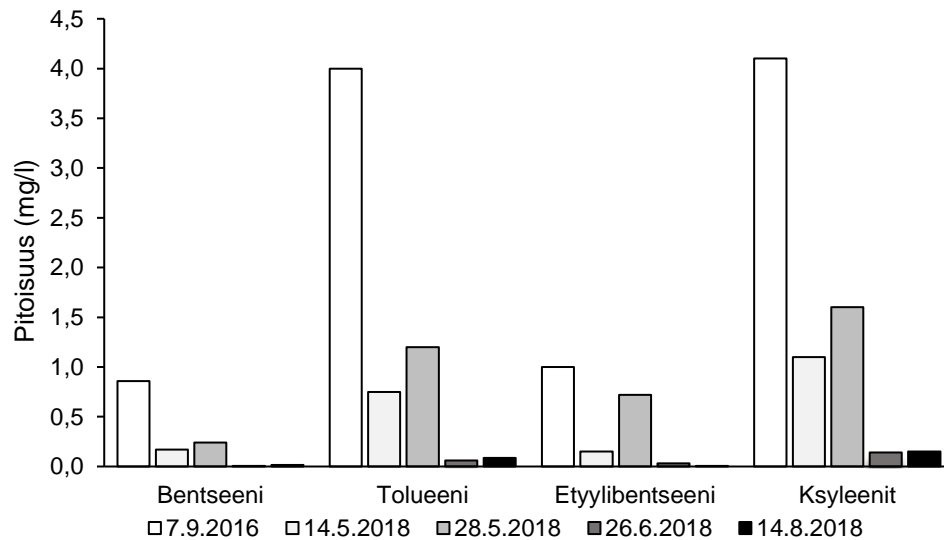
Taulukko 10. Vetyperoksidipitoisuudet (mg/l) syöttö- ja havainnointiputkissa sekä koealueen ulkopuolisissa pohjavesiputkissa (PVP2–4) sulan maan aikaan. Tulokset ovat puolikvantitatiivisia (liuskojen mittausalue 0–100 mg/l, 1–100 mg/l = 0,0001–0,01 % = 0,03–3 mM). Näytteitä ei voitu laimentaa, joten 100 mg/l vetyperoksidia sisältävissä näytteissä todellinen pitoisuus on voinut olla paljon tätä suurempi.

| Pvm | HP101 | HP102 | HP103 | HP104 | PVP1 | PVP2 | PVP3 | PVP4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| 14.5. | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | NA* | NA | NA |
| 15.5. | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 10 | 30 | 10 |
| 18.5. | 30 | 30 | 100 | 100 | 30 | 1 | 30 | 1 |
| 29.5. | NA | NA | 30 | 30 | NA | NA | 100 | 3 |
| 6.6. | 100 | 30 | 100 | 100 | 100 | 1 | 100 | 10 |
| 12.6. | 100 | 30 | 100 | 100 | 100 | 10 | 100 | 1 |
| 26.6. | 30 | 30 | 100 | 30 | 100 | 3 | 100 | 1 |
| 6.7. | 10 | 3 | 30 | 3 | 100 | 0 | 100 | 0 |
| 13.7. | 3 | 3 | 3 | 3 | 100 | 3 | 100 | 0 |
| 14.8. | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

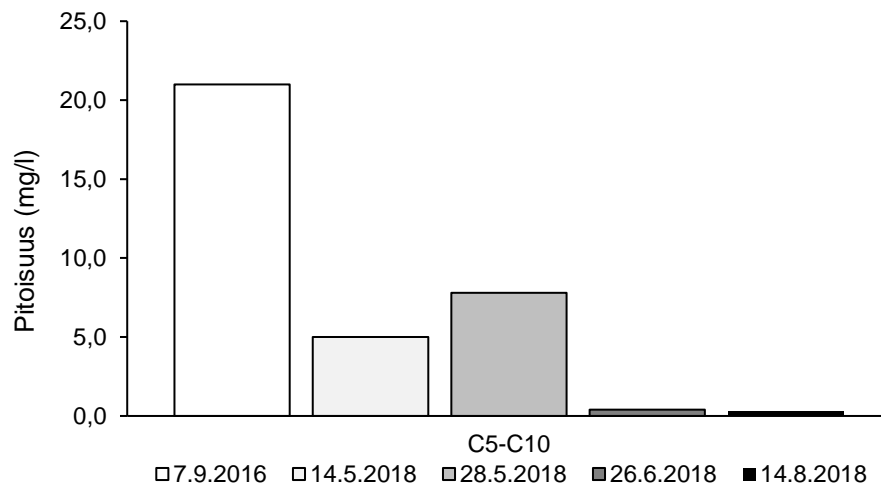
*NA = ei analysoitu

Koska koealueella kaikkien analysoitujen haihtuvien yhdisteiden osalta oli päästy alle määritysrajan, toukokuussa käsittelyä päätettiin jatkaa pohjavesiputkessa PVP3. Kyseisestä putkesta on aiemmin vuonna 2016 havaittu BTEX-yhdisteitä ja bensiinijakeita talousveden laatuvaatimukset tai kasteluveden enimmäispitoisuudet ylittävinä pitoisuuksina. Parin vuoden aikana pitoisuudet ovat luontaisestikin laskeneet, yhdisteestä riippuen lasku on ollut 73–85 prosenttia (kuvat 21 ja 22).

Käsittelyiden alkupuolella BTEX- sekä bensiinijakeiden pitoisuudet nousivat hieman, mutta reilun kuukauden kuluessa pitoisuudet laskivat, ja kuukausi kokeen loputtua pitoisuudet olivat jopa 88–97 prosenttia matalammat kevään lähtötilanteesta.



Kuva 21. BTEX-yhdisteiden pitoisuuksien (mg/l) vaihtelu pohjavesiputkessa PVP3.



Kuva 22. Bensiinijakeiden (C5–C10-hiilivedyt) pitoisuuksien (mg/l) vaihtelu pohjavesiputkessa PVP3.

PID-mittausten perusteella haihtuminen koalueella oli melko vähäistä. Talvella VOC-pitoisuudet eivät nousseet yli 3,3 ppm:n edes silloin, kun pohjaveteen

syötettiin lähes yksi kuutio 17-prosenttista vetyperoksidiliuosta (taulukko 11). Sulan maan aikaan ja korkeammalla vetyperoksidipitoisuudella (25 %) VOC-pitoisuudet nousivat selvemmin, tällöin korkein mitattu pitoisuus oli noin 33 ppm. Vaikutus oli kuitenkin vain hetkellinen ja rajoittui pääosin syötön jälkeiseen ensimmäiseen puoleen tuntiin.

Taulukko 11. VOC-pitoisuudet ilmassa (ppm) talven viimeisen ja kevään ensimmäisen syöttökerran aikaan.

| | Päivämäärä | HP101 | HP102 | HP103 | HP104 | PVP1 |
|---------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|
| 12.3.18 | Ennen syöttöä | 0,0 | 2,3 | 0,0 | 1,7 | 0,0 |
| | +1 h syötöstä | 3,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | +3,5 h syötöstä | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 13.3.18 | + 24 h | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 14.5.18 | Ennen syöttöä | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | + 0,5 h | 0,0 | 13 | 19 | 16 | 33 |
| | +1 h | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 0,4 |
| | + 4 h | 2,0 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| 15.5.18 | + 24 h | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

3.5. pH

Laboratorio- ja pilot-kokeissa käytetyn lysimetrihiekan pH oli lähellä kuutta ilman katalyytti- tai kelaattilisäystä (taulukko 12). Rauta(III)sulfaatin havaittiin laskevan tehokkaasti pH-arvoa, ja pH oli sitä matalampi, mitä suurempi oli rauta(III)sulfaatin konsentraatio. Vaikutus vaihteli eri näytematriiseissa, mikä todennäköisesti johtui eri matriisien kyvystä puskuroida pH-vaihteluita. Esimerkiksi suurimmalla rautakonsentraatiolla (20 mM) pelkässä vedessä pH laski jopa alle kahteen, kun taas lysimetri- ja kvartsihiekkassa pH oli noin kolme. Rauta(II)sulfaatin havaittiin laskevan pH:ta rauta(III)sulfaattia vähemmän. Sitraatin puolestaan havaittiin nostavan maan pH:ta noin yhdellä ja puskuroivan melko tehokkaasti pH-vaihteluita.

Taulukko 12. Rautasulfaatin (Fe(III)) ja Fe(II)) sekä sitraatin (50 mM) vaikutus pH-arvoon eri näytematriiseissa.

| Näyte | Kontrolli | 0,6 mM Fe(III) | 2 mM Fe(III) | 20 mM Fe(III) | 20 mM Fe(II) |
|--------------------------|-----------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Loppi, maa | 5,8 | | | 4,5 | |
| Jokimaa, maa | 5,9 | 5,7 | 5,0 | 3,2 | 4,7 |
| Jokimaa, maa + sitraatti | 6,6 | 6,3 | 6,2 | 4,5 | 6,0 |
| Vesi | | | | 1,8 | 4,3 |
| Vesi + sitraatti | | | | 6,5 | 4,3 |
| Kvartsihiekkä | | | | 2,8 | |

4. Tulosten tarkastelu

4.1. Vetyperoksidikonsentraation vaikutus

Laboratoriokokeissa osoitettiin, että pelkässä vesifaasissa jo pienimmällä tutkitulla vetyperoksidikonsentraatiolla (0,4 M, 1 %) päästiin tutkittujen yhdisteiden osalta alle määritysrajan, kun katalyyttinä käytettiin rauta(III)sulfaattia. Hiekalla suoritetuissa laboratorio- ja pilot-kokeissa ratkaisevaksi konsentraatioksi osoittautui 2 M (7 %), joskin laboratoriossa paras poistuma saavutettiin konsentraatiolla 5 M (17 %). Kemiallisessa hapetuksessa käytetyt vetyperoksidipitoisuudet vaihtelevat yleensä 2 ja 12 prosentin (0,6–3,6 M) välillä. Suuresta vetyperoksidipitoisuudesta on sikäli hyötyä, että se suosii hydroksyyli-radikaalien lisäksi muiden etenemisreaktioissa muodostuvien reaktiivisten radikaalien syntymistä, mikä mahdollistaa erilaisten haitta-aineiden hajottamisen. (Watts & Teel 2005). Toisaalta korkeina pitoisuuksina vetyperoksidi voi heikentää hapetuksen tehoa kuluttamalla itse itseään (Petri ym. 2011). Koska vetyperoksidi on menetelmässä suurin kustannus asennustöiden ohella, ylimäärin lisätty vetyperoksidi tuo myös turhia lisäkustannuksia.

Vetyperoksidi koostuu noin 94-prosenttisesti hapesta, joten kaasumuotoinen happi voi olla joidenkin vetyperoksidireaktioiden merkittävä sivutuote. Lisäksi koska vetyperoksidireaktiot ovat eksotermisiä, ne voivat nostaa pohjaveden lämpötilaa ja

edistää siten kaasujen muodostumista (Petri ym. 2011). Esimerkiksi Baciocchi ym. (2010) havaitsivat yli 6-prosenttisen (1,8 M) H_2O_2 -liuoksen lisäävän merkittävästi kaasuntuottoa, mikä puolestaan voisi heikentää hapettumisen etenemistä maaperässä. Tähän tutkimukseen osittain perustuen esimerkiksi Innocenti ym. (2014) ja Piscitelli ym. (2015) tutkivat MTBE:n poistumaa Fentonin-kaltaisissa käsittelyissä käyttäen korkeintaan 6-prosenttista vetyperoksidiliuosta. Chen ym. (2001) puolestaan havaitsivat, että vetyperoksidin lisääminen jo pienempänä pitoisuutena (10 g/l, 1 %) johti nopeaan kaasunmuodostumiseen, minkä seurauksena noin 70 % liuenneesta TCE:stä kulkeutui kaasufaasiin. Kemiallista hapettumista ei havaittu merkittävässä määrin. Toisaalta koe tehtiin hyvin pienessä mittakaavassa (kolonnin koko 43 mm x 76 mm), joten koe ei ole täysin vertailukelpoinen tämän tutkielman kanssa.

4.2. Rautalisäyksen vaikutus

Laboratoriomittakaavassa suoritettujen kokeiden perusteella raudan lisääminen tehosti MTBE:n poistumaa. Raudan hapetusasteella ei ollut tilastollisesti merkittävää eroa poistumaan, vaikka käytettäessä rauta(II)sulfaattia lisätyn raudan määrä oli puolet pienempi rauta(III)sulfaattiin verrattuna. MTBE:n keskiarvopitoisuudet rauta(II)sulfaattia lisätessä olivat kuitenkin noin kaksi kertaa suurempia kuin rauta(III)sulfaattia käytettäessä. Myös Watts ja Dilly (1996) havaitsivat dieselsaastuneen maaperän Fenton-kaltaista kunnostamista tutkiessaan kahdenarvoisten rautayhdisteiden olevan rauta(III)yhdisteitä heikompia katalyyttejä. Tämän uskottiin johtuvan siitä, että vetyperoksidia kului vetyperoksidin hapettaessa kahdenarvoista rautaa rauta(III)-muotoon. Muun muassa Wattsin ja Teelin (2005) mukaan suuria vetyperoksidipitoisuuksia käytettäessä onkin kannattavampaa lisätä katalyytiksi kolmenarvoista rautaa, sillä se ei kuluta vetyperoksidia välittömästi. Sen sijaan rauta(III) pelkistyy reaktiossa (R_2) rauta(II)-muotoon, mikä toimii varsinaisen Fenton-reaktion käynnistäjänä. (Watts & Dilly 1996, Watts & Teel 2005).

Kolmenarvoista rautaa käytettäessä reaktio on kuitenkin reaktiota (R1) hitaampi, ja sen on havaittu käynnistyvän joissain tapauksissa vasta viiveen jälkeen (De Laat ym. 2004, Pignatello ym. 2006). Kenttäsovellusten kannalta pieni viive reaktion alkamisessa on eduksi, sillä tällöin vetyperoksidi ehtii mahdollisesti levitä laajemmalle alueelle. Tässä tutkielmassa selvää eroa rauta(II)- tai rauta(III)sulfaatin katalysoimien reaktioiden käynnistymisnopeudessa ei kuitenkaan havaittu kuin suurimmalla vetyperoksidipitoisuudella. Suurimmalla pitoisuudella (5 M) reaktio käynnistyi lähes välittömästi reagenssilisäyksen jälkeen ja reaktion aiheuttama lämpötilannousu oli aloitushetkellä noin kolme ja 15 minuutin kohdalla 9 °C suurempi käytettäessä rauta(II)- kuin rauta(III)sulfaattia. Pienemmillä H₂O₂-pitoisuuksilla puolestaan reaktio alkoi viiveellä raudan hapetusasteesta riippumatta. Toisaalta käsittelyt eivät ole täysin vertailukelpoisia keskenään, sillä kuten aiemmin mainittiin, rauta(II)sulfaattia käytettäessä raudan määrä oli puolet pienempi. Mikäli lisättävän reagenssin määrä olisi laskettu sen sisältämän raudan mukaan, rauta(II)sulfaatti olisi saattanut toimia voimakkaampana katalyyttinä ja havaittu vaikutus olisi voinut olla toisenlainen.

Raudan hapetusasteen vaikutuksesta on saatu myös päinvastaisia tuloksia tutkittaessa rautamineraalien katalysointikykyä. Esimerkiksi Matta ym. (2007, 2008) havaitsivat, että kahdenarvoista rautaa sisältävät raudan oksidit olivat kolmiarvoisen raudan oksideja tehokkaampia katalyyttejä TNT:n (2,4,6-trinitrotolueeni) Fenton-kaltaisessa hapetuksessa sekä neutraalissa että happamassa pH:ssa. Lähellä neutraalia pH:ta TNT:n hajotuksen havaittiin hidastuvan nopeasti alun kiivaan vaiheen jälkeen, minkä uskottiin johtuvan rauta(II):n hapettumisesta ja saostumisesta (Matta ym. 2007). Tässä tutkielmassa rautasulfaattilisäyksen havaittiin alentavan pH:ta erityisesti heikosti puskuroiduissa systeemeissä. Rauta(III)sulfaatin havaittiin laskevan pH-arvoa rauta(II)sulfaattia enemmän, mikä selittänee ainakin osittain rauta(III)sulfaatilla saatuja parempia tuloksia. Suurimmalla rauta(III)sulfaattipitoisuudella (20 mM) maan pH laski noin kolmeen, mikä on otollinen pH kemialliselle hapetukselle (Garrido-Ramírez ym. 2010). Vastaavasti rauta(II)-lisäys laski pH-arvoa noin 4,5:een. Tämän perusteella on

todennäköistä, että erityisen hyvät tulokset johtuisivatkin ainakin tässä tapauksessa kemiallisesta hapetuksesta.

Laboratoriokokeissa saatujen positiivisten tulosten perusteella myös pilot-kokeessa päätettiin lisätä katalyytiksi rautaa. Koska alustavien tulosten perusteella rauta(II) näytti toimivan kolmenarvoista rautaa paremmin, hiekkakokeessa viimeisellä syöttökerralla toiseen lysimetriin päätettiin lisätä rauta(II)sulfaattia. Reaktio lysimetrissä oli hyvin kiivas, minkä seurauksena syntyi runsaasti kaasua ja pintamaa lämpeni yli veden haihtumispisteen. Vetyperoksidi oletettavasti kului loppuun ennen kohdesyvyyttä, sillä lysimetrin pohjalta tunti kokeen alkamisen jälkeen otetuista näytteistä ei havaittu vetyperoksidia. Näin ollen vetyperoksidi ei todennäköisesti ehtinyt reagoida kaiken MTBE:n kanssa, eikä puhdistumistulos siksi ollut odotetun kaltainen. Tämä osoittaa, että reaktion etenemisen kannalta raudan lisääminen katalyytiksi on kannattavaa, mutta todellisessa kunnostustilanteessa lisääminen voi olla haasteellista. Ongelmia tuottavat kiinteän rautasulfaatin jakaminen tasaisesti alueelle sekä vetyperoksidin nopea hajoaminen, jolloin vaikutussäde voi jäädä hyvinkin pieneksi. Lisäksi muodostuva kaasu, jota voi muodostua myös käytettäessä pelkkää vetyperoksidia suurena pitoisuutena (liite 8), voi ulkopuolisen silmin näyttää epäilyttävältä ja herättää huolta esimerkiksi kohteen lähellä asuvissa tai sen ohi liikkuvissa ihmisissä. Raudan lisääminen runsaina määrinä voi myös haitata veden talousvesikäyttöä, sillä se voi aiheuttaa ruostesaostumia sekä väri- ja makuhaittoja. Värin ja maun perusteella juomakelpoisen veden sisältämästä raudasta ei ole terveydellistä haittaa, mutta esteettisten ja teknisten haittojen vuoksi sille on asetettu laatuavoite (200 µg/l). (Valvira 2018). Pilot-kokeiden tulosten perusteella kenttäkokeessa ei käytetty katalyyttiä.

4.3. Kelaattilisäyksen vaikutus

Laboratoriomittakaavan kokeissa havaittiin, ettei kelatoivana aineena käytetyllä trinatiumpsitraatilla ollut merkittävää vaikutusta MTBE-pitoisuuksiin kokeen

lopussa. Kemiallisessa hapetuksessa kelatoivat aineet voivat tehostaa orgaanisten haitta-aineiden hajoamista muun muassa pitämällä katalysoivan raudan liukoisessa muodossa (Petri ym. 2011). Esimerkiksi Vicente ym. (2011) havaitsivat, että natriumsitraatti, jonka pitoisuus oli sama kuin tässä tutkielmassa (50 mM) tehosti 2,4-dimetyylifenolin muuntumista. Piscitellin ym. (2015) tutkimuksessa EDTA:n (etyleenidiamiditetraetikkahappo) lisääminen pitoisuudella 2 mM puolestaan tehosti MTBE:n hapettumista verrattuna pelkkään Fenton-käsittelyyn. Se, ettei tässä tutkielmassa sitraatilla havaittu selvää vaikutusta, sopisi oletukseen, että kyse olisi haihtumisesta kemiallisen hapetuksen sijaan.

Toisaalta sitraatin lisääminen näytti kuitenkin hidastavan vetyperoksidin hajoamista, mikä näkyi matalampana lämpötilana kokeen aikana. Tämä voi selittyä sillä, että kelatoivat aineet voivat sitoutua maaperän aktiivisille mineraalipinnoille ja hidastaa siten vetyperoksidin hajoamista (Petri ym. 2011). Kelatoivien aineiden stabilointikyvystä on kuitenkin ristiriitaisia tuloksia. Esimerkiksi Watts ym. (2007) sekä Vicente ym. (2011) havaitsivat sitraatin (10 mM – 1 M) stabiloivan vetyperoksidia, kun taas Innocentin ym. (2014) tutkimuksessa kelaatinmuodostajan (natriumsitraatti tai EDTA, 5 mM) lisäämisellä ei ollut merkittävää vaikutusta vetyperoksidin hajoamisaikaan. Kelatoivat aineet voivat myös reagoida epäedullisesti hydroksyyli-radikaalien kanssa tai niiden ligandit voivat adsorboitua maaperään (Vicente ym. 2011). Esimerkiksi Pardo ym. (2014) havaitsivat, että trinatriumsitraatti (50 mM) lisäsi vetyperoksidin elinikää maaperässä, mutta heikensi öljyhiilivetyjen poistamistehokkuutta, mikä johtui todennäköisesti siitä, että haitta-aine ja kelaatti kilpailivat vetyperoksidista. Heikomman puhdistumisen selitettiin johtuvan mahdollisesti myös sitraattilisäyksestä aiheutuneesta pH:n noususta, mikä loi kemialliselle hapetukselle epäsuotuisammat olosuhteet. Myös tässä tutkielmassa sitraatin havaittiin puskuroivan pH-muutoksia, mikä saattaa osittain selittää sitraatin melko vaatimatonta vaikutusta lopputulokseen. Tämä puolestaan viittaa siihen, että reaktio olisi pH:sta riippuvainen ja reaktiomekanismeissa olisi kyse kemiallisesta hapetuksesta. Muun muassa Wattsin ym. (2007), Vicenten ym. (2011), Innocentin ym. (2014) ja Pardon ym. (2014) tutkimuksissa sekä tässä tutkielmassa tehtyjen havaintojen perusteella voidaan

kuitenkin todeta, ettei kelatoivan aineen vaikutuksista voida suoraan päätellä vallitsevaa reaktiomekanismia.

4.4. Käsittelyiden jälkeinen pitoisuuksien nousu

Lysimetrikokeissa MTBE-pitoisuuksien havaittiin nousevan käsittelyiden jälkeen. Tällainen rebound-ilmiö on tavallinen ongelma esimerkiksi ilmastusta käytettäessä. Ilmastuksen aikana pitoisuudet saattavat laskea selvästi, mutta käsittelyn loputtua palata takaisin jopa lähelle alkupitoisuuksia (Bass ym. 2000). Ilmiötä on havaittu myös kemiallisen hapetuksen jälkeen. Mahdollisiksi syiksi on esitetty, etteivät käsittelyt ulotu tarpeeksi tehokkaasti heikosti läpäiseville alueille, maapartikkeleihin pidäytyneiden aineisiin tai NAPL-faaseihin. Epätäydellisestä käsittelystä seuraa uusi tasapainotustilanne vesifaasin kanssa, ja haitta-aineita päätyy veteen. (Krembs ym. 2010). Lisäksi orgaaniset haitta-aineet voivat sitoutua vahvasti maaperän orgaaniseen ainekseen. Jopa vähän orgaanista ainesta sisältävässä maaperässä haitta-aineet voivat jäädä loukkuun huokosiin (Vicente ym. 2011), jolloin vetyperoksidin nopeasta hajoamisesta johtuen vetyperoksidi ei välttämättä ehdi reagoida näiden haitta-aineiden kanssa (Petri ym. 2011). Lysimetrikokeessa käytetty hiekka sisälsi vain vähän orgaanista ainesta (8,6 mg/kg kuivapaino), joten MTBE:n sitoutuminen siihen tuskin selittää havaittua rebound-ilmiötä. On kuitenkin mahdollista, että pintamaahan sitoutunut vesi on toiminut MTBE:n lähteenä. Tätä ajatusta tukee se, että hiekkakokeen alussa lysimetrin pohjalta otetusta näytteestä analysoitu MTBE-pitoisuus oli vain kolmasosan laskennallisesta syötetystä pitoisuudesta, joten 2/3 syötetystä MTBE:stä ei ollut näkyvissä missään. Pelkkä haihtuminen ilmaan tuskin selittää näin suurta eroa laskennallisen ja analysoidun pitoisuuden välillä, joten on todennäköistä, ettei kaikki syötetty MTBE ehtinyt kulkeutua lysimetrin pohjalle ennen näytteenottohetkeä.

Lysimetrikokeessa havaittua rebound-ilmiötä voi selittää myös se, että MTBE:ä on tiivistynyt lämpötilan laskiessa huokosilmasta takaisin nestefaasiin. Koska

pitoisuus nousi myös kontrollissa, lähteenä on todennäköisesti toiminut maa-aines tai pintamaan sitoma vesi. Toisaalta myös vesifaasissa suoritettussa kokeessa, jossa uutta nestemäistä lähdettä ei ollut, havaittiin lievä nousu vetyperoksidikäsittelyn jälkeen. Kerrostumisvaikutusta voitaneen pitää vähäisenä, sillä vesikokeessa näytteet otettiin pinnalta aina kevyen sekoituksen jälkeen. Pitoisuuden nousu vesikokeessa oli kuitenkin hyvin pieni, joten eroa voi selittää myös mahdollinen epätarkkuus näytteenotossa. Joka tapauksessa rebound-ilmiöstä johtuen kunnostuksen jälkeen on erittäin tärkeää seurata haitta-ainepitoisuuksia pidemmällä aikavälillä, jotta voidaan varmistua kunnostuksen onnistumisesta.

Kenttäkokeessa kuukausi kokeen loputtua otetuista näytteistä MTBE-pitoisuuksien havaittiin nousseen jopa lähtöpitoisuuksia korkeammiksi. Pitoisuuksien nousu ei välttämättä ole pelkästään huono asia, sillä reboundin myötä haitta-aineet voivat siirtyä kunnostuksen kannalta helpommin käsiteltävään vesifaasiin (Krembs ym. 2011). Tässä kenttäkokeessa kohonneet MTBE-pitoisuudet selittynevät kuitenkin sillä, että polttoainesäiliöt, joista MTBE on todennäköisesti peräisin, sijaitsevat yhä maan alla. Vaikka säiliöt ovat jo tyhjennetty, niiden vedellä täyttyminen ja vuotaminen näyttävät aiheuttavan jatkuvan haitta-ainelähteen. Kohteen kokonaisvaltaisen kunnostuksen kannalta ensiarvoista olisikin tyhjentää maanalaiset säiliöt sekä mahdolliset niihin liittyvät muut rakenteet.

4.5. Toimivuus ominaisuuksiltaan erilaisilla VOC-yhdisteillä

Laboratoriokokeissa, joissa käsiteltiin pilaantuneilta alueilta tuotua pohjavettä, kaikkien muiden yhdisteryhmien kuin halogenoitujen hiilivetyjen osalta pitoisuudet vetyperoksidikäsittelyn jälkeen olivat alle määrittämissä rajoissa. Toisaalta halogenoituja hiilivetyjä edustavan TCE:n alkupitoisuus oli suuri, lähes 30-kertainen muihin VOC-yhdisteisiin verrattuna, ja käytetty vetyperoksidikonsentraatio pienempi (1 M). Todennäköisesti näiden syiden vuoksi loppupitoisuus jäi muita korkeammaksi. Trikloorietyleenin pitoisuus laski kuitenkin lupaavasti yli 99 %. Näiden tulosten perusteella käytetty menetelmä ei ole haitta-aineesta riippuvainen, vaan toimii

ominaisuuksiltaan erilaisilla VOC-aineilla. On kuitenkin syytä epäillä, ettei kyse olisi kuplituksesta aiheutuvasta haihtumisesta, sillä kokeessa käytettiin kvartsihiekkaa yhdessä rauta(III)sulfaatin kanssa, minkä jälkeenpäin havaittiin laskevan pH:ta noin kolmeen. Näin ollen olosuhteet olivat otolliset kemialliselle hapetukselle. Vetyperoksidin kuplituksen soveltuvuus esimerkiksi TCE:lle vaatiikin lisätutkimuksia sekä erilaisen koeasetelman.

Kenttäkokeessa käsittelyn havaittiin toimivan MTBE:n lisäksi myös bensiinijakeille sekä BTEX-yhdisteille. Niiden pitoisuudet laskivat muutamassa kuukaudessa jopa 88–97 %, yhdisteestä riippuen. BTEX-yhdisteiden osalta bentseenin pitoisuus lopussa oli 15 µg/l, mikä on yli talousveden laatuvaatimuksen (1 µg/l, YM 2014: 87). Tolueenin loppupitoisuus (87 µg/l) puolestaan alitti kasteluvedelle asetetun enimmäispitoisuuden (600 µg/l, SPI 2011: 78). Etyylibentseenin ja ksyleenien pitoisuudet olivat jo ennen kokeen alkua kasteluveden laatuvaatimusten rajoissa ja niiden pitoisuuksia onnistuttiin laskemaan entisestään. MTBE:n osalta puhdistuminen ei ollut yhtä menestyksekkästä todennäköisesti pienten lähtöpitoisuuksien sekä jatkuvan haitta-ainelähteen takia, mutta pitoisuudet olivat kuitenkin koko kokeen ajan alle 200 µg/l, mikä on MTBE:lle asetettu kasteluveden enimmäispitoisuus (SPI 2011: 78). Käsittelyjä jatkamalla ja kohdentamalla vetyperoksidisyöttö niin sanottuihin hot spot -alueisiin pitoisuudet olisivat todennäköisesti olleet vieläkin matalammat. Tulokset ovat kuitenkin erittäin lupaavia ja puoltavat menetelmän käyttöönottoa täyden mittakaavan sovellutuksissa ainakin bensiinillä pilaantuneilla alueilla.

Kenttäkokeessa päätarkoituksena oli todentaa haihtumista, joten kokeessa keskityttiin seuraamaan VOC-pitoisuuksia ilmasta sekä pohjavedestä. Koska pH-muutosten merkitys tulosten tulkinnassa tajuttiin vasta jälkikäteen, pH:n seuranta jäi kokeen aikana turhan vähäiselle huomiolle. Toisaalta kenttäkokeessa ei lisätty katalyyttiä, joten merkittävää muutosta pH:ssa ei ollut edes odotettavissa, etenkin kun laboratoriossa kentältä tuodun maanäytteen havaittiin puskuroivan pH-vaihteluita lysimetrihiekkaa tehokkaammin. Toisaalta esimerkiksi Innocenti ym. (2014) havaitsivat pH:n laskevan noin kuudesta neljään vetyperoksidisyötön

seurauksena. Laskun, joka tosin oli vain väliaikainen, selitettiin johtuvan vetyperoksidista, jonka liuos on hapan valmistusprosessissa käytettyjen lisäaineiden takia. Oletettavasti vetyperoksidin levitessä ja hajotessa sen happamoittava vaikutus vähenee, joten matala pH tuskin selittää ainakaan täysin tutkielman kenttäkokeen hyviä tuloksia. On mahdollista, että poistumista on tapahtunut sekä kuplituksen seurauksena haihtumalla että kemiallisesti haihtumalla. Maaperän mineraalit ovat voineet katalysoida kemiallisia hapetusreaktioita myös neutraalissa pH:ssa (Matta ym. 2007).

4.6. Menetelmän siirtäminen täyteen mittakaavaan

Positiivisia tuloksia saatiin laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeissa sekä osittain myös kenttäkokeessa, mikä antaa tukea hypoteesille, että pienessä mittakaavassa saadut tulokset ovat siirrettävissä täyteen mittakaavaan. Mittakaavan kasvattaminen kuitenkin vaikuttanee sekä menetelmän toimivuuteen että lisää kemiallisen hapetuksen osuutta haitta-aineen poistamisessa. Täydessä mittakaavassa vetyperoksidin on levittävä laajemmalle alueelle ja haihtuvan kaasun on läpäistävä pohjaveden pinnantasosta riippuen useamman metrin korkuinen maakerros.

Kenttäkoe osoitti, että vetyperoksidi pystyy leviämään myös tiiviimmässä, siltti- tai silttisessä savimaassa ympäröivälle alueelle, mutta leviäminen on epätasaista. Koealueella seurattiin vetyperoksidi- ja happipitoisuutta sekä lämpötilaa, jotka osoittautuivat hyviksi muuttujiksi vetyperoksidin leviämisen tarkastelussa. Talviaikana suoritettuna kokeen aikana havaittu vaikutusalueen laajuus oli noin kolme metriä, tosin käsittely ulottui tehokkaasti vain puolen metrin päähän. Vetyperoksidipitoisuus oli huomattavasti pienempi kauimmaisista havainnointiputkista otetuissa näytteissä. Vaikutusalueen laajuus oli lähes yhtenevä kirjallisuudessa kemialliselle hapetukselle esitettyjen vaikutussäteiden kanssa. Vetyperoksidin on havaittu yleensä kulkeutuvan noin 3–4 m ja usein hajoavan 1–2 m säteellä injektioputkesta (Watts ym. 2007). Esimerkiksi Innocentin ym. (2014) pilot-mittakaavan kokeessa vaikutussäde oli 2–5 metriä. Sen sijaan Krembsin ym.

(2010) julkaisussa, jossa eri kemiallisten in situ -hapetusmenetelmien toimintatehoa kentällä vertailtiin tietokantatietojen perusteella, vetyperoksidikäsitteilyn vaikutussäde oli keskimääräisesti edellä mainittuja hieman suurempi, 4,8 m (15 jalkaa).

Tässä kenttäkokeessa suhteellisen heikko vetyperoksidiliuoksen leviäminen muihin havainnointiputkiin selittyy todennäköisesti pohjaveden virtaussuunnalla. Talven viimeisen syöttökerran jälkeisenä päivänä oli havaittavissa, että vetyperoksidi oli vaahdonnut maan pinnalle noin kolmen metrin päähän syöttöputkesta, pohjaveden virtauksen suuntaisesti luoteeseen kohti viereistä jokea ja näin ollen pois päin koealueesta. Pohjaveden virtaussuunnan vaikutusta testattiin keväällä, jolloin syöttö tehtiin myös kunnostettavan alueen kaakkoispuolelta. Vetyperoksidin havaittiin levinneen kevään ja kesän aikana koealueelle, vaikkei vetyperoksidia enää lisätty koealueen pohjavesiputkiin. Tämä antaa tukea oletukselle, että vetyperoksidi leviää tehokkaammin virtaussuunnan mukaisesti. Parhaimmillaan vetyperoksidia havaittiin levinneen kuitenkin koko tutkittavalle alueelle, putkesta PVP3 katsottuna jopa yli 20 metrin päähän PVP2- ja PVP4-putkien alueelle. Vetyperoksidin leviäminen oli kuitenkin epätasaista, joten on oletettavaa, että myös maaperän heikosti läpäisevät alueet heikentävät vetyperoksidin leviämistä. Toisaalta veteen liuenneiden haitta-aineiden voidaan olettaa leviävän samoja reittejä pitkin, joten sikäli vetyperoksidin epätasainen leviäminen ei ole ongelma. Ongelmallisempia ovat vetyperoksidin laimeneminen tai sen hajoaminen, jotka ovat myös voineet heikentää liuoksen leviämistä tutkitulle alueelle.

Käsittelyn aikana VOC-pitoisuudet nousivat selvästi. Tämä selittyy todennäköisesti sillä, että vetyperoksidiliuoksen lisääminen on nostanut pohjaveden pintaa, jolloin maaperään pidäytyneet haitta-aineet ovat kulkeutuneet pohjaveteen. Käsittelyn edetessä pitoisuudet kuitenkin laskivat, mikä voidaan tulkita käsittelyn onnistumisena. Esimerkiksi pohjavesiputkessa PVP3 havaittuja BTEX-yhdisteitä ei havaittu alkuperäisellä koealueella, joten voidaan olettaa myös, että käsittely on todella vähentänyt haitta-ainepitoisuuksia, eikä vain mobilisoinut VOC-yhdisteitä. MTBE:n osalta lähtötasoa korkeammat loppupitoisuudet voivat selittyä aiemmin

mainitun jatkuvan haitta-ainelähteen lisäksi luonnollisilla vuodenaikaisilla lämpötila- sekä pohjaveden korkeus- ja virtausvaihteluilla.

Vetyperoksidin lisääminen pohjaveteen nosti selvästi veden happipitoisuutta, ja vaikutuksen kesto oli oletettua pidempiaikainen. Mitattu happipitoisuus oli korkeimmillaan 78 mg/l, mikä on huomattavasti enemmän kuin hapen liukoisuus veteen (8–10 mg/l) (Petri ym. 2011), eli vesi oli ylikyllästynyt hapella. On siten mahdollista, että reaktioista vapautuva happi pyrkii kaasufaasiin (Petri ym. 2011), mikä voi edesauttaa VOC-yhdisteiden haihtumista. Kohonneella happipitoisuudella voi olla menetelmässä myös sekundäärinen vaikutus, sillä se voi tehostaa haitta-aineiden aerobista biologista hajotusta. Vetyperoksidin havaittiin myös nostavan lämpötilaa, parhaimmillaan noin 10 asteella, mikä voi kiihdyttää kaasuntuotantoa (Villa ym. 2008). Lämpötilan vaikutusta haitta-aineiden haihtumiseen tai hajoamiseen on kuitenkin hyvin vaikea arvioida, sillä lämpötilan nousu vaikuttaa myös muihin kemiallisiin ja fysikaalisiin prosesseihin (Petri ym. 2011). Kohonnut lämpötila voi myös edesauttaa biologista hajotusta (Leahy & Colwell 1990), mikäli vetyperoksidi ei tapa mikrobeja.

Vetyperoksidin kuplituksen kannalta riskinä on, että lämpötilan laskiessa yhdisteet tiivistyvät kyllästämättömässä kerroksessa ja palautuvat takaisin veteen. Oletuksena menetelmässä kuitenkin on, että kaasun tuotto kunnostettavalla alueella on riittävää ja riittävän pitkäaikaista. Tällöin kaasuvirta ikään kuin huuhtelee myös kuivan kerroksen ja haitta-aineet kulkeutuvat ilmaan saakka ainakin asvaltoimattomalla koealueella. Asfaltoidulla alueella ilmaan kulkeutumisen uskotaan olevan heikompaa ja on mahdollista, että haitta-aineet jäävät loukkuun asfalttipinnan alapuolelle. Myös routainen maakerros ja paksu lumipeite voivat vaikuttaa menetelmän tehokkuuteen. Kenttäsovelluksissa kunnostettavalle alueelle voitaisiin kaivaa vaakasuuntaisia huokoskaasuputkia ja vetyperoksidikäsittely voitaisiin yhdistää huokoskaasuimuun haihtumisen tehostamiseksi.

4.7. Haihtuminen vs. kemiallinen hapettuminen

Tutkielmassa ilmaan haihtuvan MTBE:n pitoisuuksia tarkasteltiin PID-mittarin avulla. PID-mittarilla ei ole mahdollista analysoida yksittäisten yhdisteiden pitoisuuksia, vaan mittari ilmoittaa mitattavien yhdisteiden summapitoisuuden. Näin ollen on mahdollista, etteivät kokeessa mitatut pitoisuudet ole yksinomaan MTBE:ä, vaan esimerkiksi sen muuntumistuotteita tai muita VOC-yhdisteitä. Laboratorio- ja pilot-kokeissa on kuitenkin oletettu, ettei muuntumistuotteiden osuus ole kovin merkittävä MTBE:n osuuteen verrattuna.

VOC-pitoisuuksien perusteella haihtumista tapahtui merkittävästi laboratoriokokeessa sekä pilot-kokeen alkuvaiheessa. Pilot-kokeessa havaittiin, ettei kontrollin ja käsittelyn välillä ollut kovin suuria eroja, kun koe suoritettiin pelkässä vesifaasissa. Alkutilanteessa haihtuminen kontrollista oli PID-tulosten perusteella suurempaa, mutta erot käsittelyiden välillä tasoittuivat kokeen edetessä. Käsittelylysimein matalammat alkupitoisuudet selittyvät mahdollisesti sillä, että lysimeinissä on käynnistynyt hapetusreaktioita, jotka ovat hajottaneet MTBE:ä. Vetyperoksidin havaittiinkin alkavan reagoida lähes välittömästi reagenssilisäyksen jälkeen. Kemiallista hapetusta puoltaa myös se, että kokeessa lisättiin katalyytiksi rauta(III)sulfaattia, jonka myöhemmissä tarkasteluissa havaittiin laskevan lähes neutraalin veden pH-arvoa jopa alle kahteen, jolloin olot kemialliselle hapetukselle olivat optimaaliset. Lisäksi käsittelyn seurauksena MTBE-pitoisuudet vedessä laskivat hyvin nopeasti, eivätkä ne heijastelleet ilmasta mitattuja VOC-pitoisuuksia. Mikäli kyse olisi pelkästä kuplituksen seurauksena tapahtuvasta haihtumisesta, olisi kokeen aikana oletettavasti näkynyt selkeä piikki PID-mittauksissa samalla kuin pitoisuudet vedessä vähenivät.

Pilot-vaiheen hiekkakokeissa haihtuminen oli alkutilanteessa suurempaa käsittelylysimeinissä kuin kontrollissa. Lisäksi kontrollilysimetrissä pitoisuus ilmassa oli noin 100 ppm suurempi ensimmäisellä kuin toisella syöttökerralla. Erot kontrollilysimetrissä ensimmäisen ja toisen syöttökerran alkuhetkien välillä saattavat selittyä lisätyn MTBE:n määrällä. Ensimmäisellä kerralla maahan lisättiin

lysimetrin sisältämän vesimäärän perusteella MTBE:ä pitoisuudella 1500 mg/l ja toisella kerralla 750 mg/l, joten ilmassa on todennäköisesti ollut syötön jälkeen eri määrä MTBE:ä. Sen sijaan käsittelylysimetrissä kummallakin syöttökerralla pitoisuus oli noin 250 ppm:n tienoilla. Tämä puolestaan voi selittyä sillä, että ensimmäisellä syöttökerralla käytettiin matalampaa vetyperoksidipitoisuutta (1 M), jolloin käsittelyn vaikutus on ollut melko vaatimaton kontrolliin verrattuna. Toisella syöttökerralla käytetty konsentraatio oli 2 M, ja jos tätä konsentraatiota vertaa aiemmin mainittuun Baciocchin ym. (2010) tekemään tutkimukseen, kaasun tuotto on ollut merkittävää, mikä puolestaan on voinut edistää haihtumista. Tämä selittäisi myös, minkä takia käsittelylysimetrissä havaittiin jälkimmäisellä kerralla selkeä piikki kontrolliin verrattuna.

Kenttäkokeessa vetyperoksidin syöttäminen pohjaveteen aiheutti vain väliaikaisen piikin PID-mittauksissa. Vastaavanlainen ilmiö oli havaittavissa Innocentin ym. (2014) tutkimuksessa, jossa lähes kaikissa alueen kahdeksassa pohjavesiputkessa oli havaittavissa piikki VOC-pitoisuuksissa kunnostuksen alkuvaiheessa. Kyseisessä tutkimuksessa haihtumisen merkitys kokonaisuuden kannalta oli kuitenkin vähäinen, sillä laskelmien mukaan vain noin 1 % poistuneesta haitta-aineen määrästä johtui haihtumisesta. Suurimman osan haitta-aineesta arvioitiin mineralisoituneen kemiallisen hapetuksen seurauksena. Suhteellisen vaatimattomien PID-lukemien mutta vesianalyysien perusteella tehokkaan poistumisen perusteella vaikuttaa siltä, että tässäkin kenttäkokeessa on tapahtunut samanaikaisesti kemiallista hapettumista ja haihtumista niin, että kemiallinen hapetus on ollut vallitseva reaktiomekanismi. Vetyperoksidin havaittiin kestävän pohjavedessä oletettua pidempään, joten on mahdollista, että osa vetyperoksidista kuluu aluksi aiheuttaen yhdisteiden haihtumista, mutta jäljelle jäävä pieni osuus jatkaa haitta-aineiden hajottamista kemiallisen hapetuksen kautta.

Tutkielmassa saatujen tulosten perusteella vaikuttaa siltä, että matala pH edistää kemiallista hapetusta, jolloin myös puhdistuminen on tehokkaampaa. Kuplituksen aiheuttaman haihtumisen rooli taas vaikuttaisi kasvavan, kun olot kemialliselle hapetukselle eivät ole yhtä suotuisat. Tämän tutkimuksen puitteissa ei kyetä

kuitenkaan perustelemaan, mihin perustuu esimerkiksi se, että käytettäessä pelkkää 5 M vetyperoksidia saadaan kontrollia parempi tulos, kun taas konsentraatiolla 2 M tulos on jo paljon vaatimattomampi. PID-lukemat olivat keskimäärin 60–100 ppm suurempia haihtumiskokeen alkupuolella käytettäessä 5 kuin 2 M vetyperoksidia, mikä viittaisi suurempaan kuplituksen osuuteen. Tälle olisi kuitenkin syytä hakea tukea valvotummista massatasapainokokeista. Hapetuksen ja haihtumisen roolia voitaisiin tarkastella syvällisemmin esimerkiksi seuraamalla hiilidioksidin tuotantoa tai analysoimalla mahdollisia muuntumistuotteita. Esimerkiksi MTBE:n täydellistä mineralisaatiota vedeksi ja hiilidioksidiksi on ollut vaikea saavuttaa (Burbano ym. 2008, Innocenti ym. 2014). Sen sijaan on havaittu väli- ja sivutuotteita, joihin lukeutuvat tert-butyyliformiaatti (TBF), tert-butyylialkoholi (TBA), metyyliasetaatti sekä asetoni (Burbano ym. 2002). Laboratorio- ja pilot-kokeissa näitä sivutuotteita ei kustannussyistä analysoitu. Kenttäkokeessa näytteistä analysoitiin MTBE:n ohella TBA:a, joka on yksi hapetusreaktioiden pääsivutuotteista (Siedlecka ym. 2007, Innocenti ym. 2014). TBA-pitoisuudet olivat jokaisella näytteenotokerralla alle määritysrajan, mikä ei tosin ollut yllättävää MTBE:n pienen osuuden vuoksi.

4.8. Menetelmään liittyvät riskit ja niiden ehkäisy

Koska käytetyt reagenssit ovat samoja kuin kemiallisessa hapetuksessa, liittyy menetelmiin samankaltaisia riskejä. Esimerkiksi reaktioiden seurauksena muodostuvat VOC-höyryt voivat mahdollisesti aiheuttaa räjähdysvaaran tai terveysriskejä (Petri ym. 2011). Muun muassa Villa ym. (2008) havaitsivat, että Fenton-käsittely vetyperoksidikonsentraatiolla 4 M lisäsi DDT:n ja DDE:n haihtumista ilmaan. Tämän uskottiin aiheutuvan lämpötilan noususta sekä mahdollisesti muodostuneista kaasuista (CO , CO_2 ja O_2). Terveysriskien ehkäisemiseksi haihtuvien orgaanisten yhdisteiden monitorointi ja hallinta ovatkin kunnostuksen aikana tärkeässä roolissa. Mahdollisia haihtumisesta aiheutuvia riskejä voidaan ehkäistä yhdistämällä menetelmä huokoskaasukäsittelyyn, etenkin jos haihtuvat yhdisteet ovat haitallisia tai jos odotettavissa olevat pitoisuudet ovat

korkeat. On hyvä huomata, että tässä kenttäkokeessa ilman VOC-pitoisuudet eivät nousseet missään vaiheessa kovin suuriksi, eivätkä käsittelet nostaneet VOC-pitoisuuksia kuin hetkellisesti. Samankaltaisen ilmiön havaitsivat Innocenti ym. (2014) in situ -kenttäkokeessaan.

Vetyperoksidireaktiot voivat myös heikentää maaperän laatua muun muassa hajottamalla maaperän orgaanista ainesta (Bissey ym. 2006), laskemalla kationinvaihtokapasiteettia tai muuttamalla saatavilla olevien ravinteiden määrää (Sirguy ym. 2008). Orgaanisen aineksen liukeneminen puolestaan voi edistää siihen sitoutuneiden haitta-aineiden liukoisuutta, aiheuttaen mahdollisia terveysriskejä. Lisäksi vahvat hapettavat olosuhteet sekä matala pH voivat edistää raudan ohella myös muiden metallien, kuten sinkin ja kuparin liukoisuutta. (Villa ym. 2008)

Vetyperoksidi sekä muodostuvat radikaalit voivat olla toksisia maaperän mikrobeille (Büyüksönmez ym. 1998). Toisaalta vetyperoksidi hajoaa nopeasti vedeksi ja hapeksi (Pignatello ym. 2006), eikä viitteitä pysyvistä haitasta mikrobipopulaatioille ei ole havaittu (Watts & Teel 2005, Krembs ym. 2010). Anaerobisille mikrobeille myös vapautuva happi voi olla toksista. Mahdollisesti heikentynyt mikrobiaktiivisuus on kuitenkin palautettavissa hyödyntämällä kohteen käsittelemättömien osien mikrobikantaa (bioaugmentaatio) sekä biostimulaatiota, jossa biologista aktiivisuutta tehostetaan esimerkiksi lisäämällä maaperään ravinteita.

5. Johtopäätökset

Tämän työn tavoitteena oli selvittää vetyperoksidin kuplitukseen perustuvan menetelmän kykyä poistaa maa- ja pohjavedestä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Kokeiden aikana saavutettiin lupaavia tuloksia MTBE:llä, BTEX-yhdisteillä sekä muilla bensiinijakeilla. Laboratoriokokeissa sekä pilot-kokeen vesikokeessa saavutettiin lähes 100 %:n puhdistumistulos bensiinin komponenttien osalta. Pilot-

vaiheen hiekkakokeessa MTBE:n poistuma oli noin 94 % ja toistetulla käsittelyllä lähes 97 %, mutta seisotuksen myötä pitoisuudet nousivat, jolloin saavutettu poistuma jäi 85 ja 66 prosenttiin. Kenttäkokeessa BTEX- ja bensiinijakeiden pitoisuudet laskivat yhdisteestä riippuen jopa 88–97 % vain muutamassa kuukaudessa. Menetelmää ei kuitenkaan pystytty erottelemaan hypoteesien vastaisesti kemiallisesta hapetuksesta. Tulosten perusteella puhdistuminen johtuu pääasiassa kemiallisesta hapetuksesta, mutta samanaikaisesti voi tapahtua myös haihtumista. Asian varmistamiseksi tullaan suorittamaan monitoroidumpi haihdutuskoe, jossa seurataan massatasapainoa sekä mahdollisia muuntumistuotteita. Esimerkiksi kunnostuslupamenettelyn kannalta on merkitystä, kumman oletetaan olevan ratkaiseva mekanismi, vaikka tehtävät toimenpiteet olisivatkin samoja.

Käsittelyn tehokkuuteen vaikuttivat vetyperoksidin konsentraatio sekä rautakatalyytin lisääminen. Kelatoivana aineena toimivalla sitraatilla ei havaittu olevan selkeää vaikutusta lopputulokseen. Sen sijaan pH osoittautui tutkielman aikana oletettua tärkeämmäksi muuttujaksi, jonka muutoksia on tarpeen seurata kokeiden ja kunnostusten yhteydessä. Vetyperoksidi- ja happipitoisuus sekä lämpötila puolestaan osoittautuivat oleellisiksi muuttujiksi, joiden avulla voidaan helposti arvioida vetyperoksidin vaikutussädettä kunnostustilanteessa.

Tämän tutkielman puitteissa ei ollut mahdollista seurata vetyperoksidireaktioiden vaikutusta raskaampien hiilivetyjakeiden, kuten dieselin ja polttoöljyn esiintymiseen. Esimerkiksi tässäkin tutkielmassa kenttäkohteen alue on pilaantunut bensiinin lisäksi dieselillä ja raskailla hiilivetyjakeilla, joten olisi syytä selvittää, mitä näille jakeille tapahtuu vetyperoksidikäsittelyiden seurauksena. Oletuksena on, ettei raskaampia jakeita pystytä VOC-yhdisteiden tavoin haihduttamaan, jolloin ne voivat aiheuttaa kulkeutumisriskin. Niitä voidaan kuitenkin mahdollisesti hapettaa kemiallisesti (Watts & Dilly 1996), mikä puolestaan voi vähentää mobilisaatoriskiä. Menetelmällä ei myöskään pystytty suoraan ratkaisemaan kaikkia kenttäkohteeseen liittyviä ongelmia, mikä ei tosin ollutkaan tämän tutkielman tavoite. Kohteen kunnostamisessa tärkeä jatkotoimenpide olisi maan

alla sijaitsevien öljysäiliöiden poistaminen, sillä säiliöiden täyttyessä vedellä ne toimivat jatkuvana päästölähteenä, saastuttaen mahdollisesti uudelleen maaperää ja pohjavettä. Olennaista koko kohteen kunnostuksen onnistumisen kannalta olisikin myös pilaantuneen maa-aineksen puhdistaminen.

Vaikkei vetyperoksidin kuplitus -menetelmää pystytty erottelemaan kemiallisesta hapetuksesta, tutkielmassa saadut tulokset olivat sikäli menestykselliset, että VOC-pitoisuuksia onnistuttiin laskemaan merkittävästi lyhyessäkin ajassa. Suhteellisen nopean kunnostusajan vuoksi se on kustannustehokas vaihtoehto myös perinteisemmille pump & treat -ja ilmastustekniikoille. Koska aika on usein vaikuttava tekijä kunnostuspäätöksissä, tällaisille nopeille kunnostusmenetelmille on tarvetta ja vetyperoksidin kuplitusta onkin jo suunniteltu käytettävän todellisissa kunnostustilanteissa. Yhden kenttäkohteen perusteella menetelmän yleistettävyydestä ei voida tehdä suuria johtopäätöksiä. Tulevaisuudessa mielenkiintoista olisikin selvittää, miten käsittelyt onnistuvat kohteissa, joiden maaperä on esimerkiksi tutkitun kohteen maaperää savisempi tai hiekkaisempi, tai joissa pilaantuma on aiheutunut esimerkiksi vettä raskaammista VOC-yhdisteistä. Tämä pro gradu -tutkielma luo kuitenkin hyvän pohjan vetyperoksidiperustaisten *in situ* -kunnostustekniikoiden käyttöönotolle ja jatkokehittelylle.

6. Kiitokset

Haluan kiittää Harri Talvenmäkeä sekä Martin Romantschukia graduni ohjaamisesta. Juha Mikolaa kiitän suuresta avusta graduaineiston tilastollisen analysoinnin kanssa. Kiitän myös Nordic Envicon oy:tä kenttäkokeen asennustöistä, sekä erityisesti Tuomas Piepposta avustuksesta muissa kenttäkokeeseen liittyvissä asioissa. Lisäksi haluan kiittää Maaperän tutkimus- ja kunnostusyhdistys MUTKU ry:tä graduni rahoittamisesta apurahan muodossa. Iso kiitos kuuluu myös pro gradu -tutkielman mahdollistaneille INNOVOC- ja INSURE (Innovative Sustainable Remediation) -projekteille, joiden päärahoittajat INNOVOC:n osalta ovat Pirkanmaan ELY-keskus sekä Nordic Envicon oy ja INSURE:n osalta Interreg Central Baltic. Vili Saartamaa sekä perhettäni kiitän henkisestä tuesta työn aikana.

7. Kirjallisuus

- Adams, J. A., Reddy, K. R. & Tekola, L. 2011: Remediation of chlorinated solvent plumes using in-situ air sparging – a 2-D laboratory study. — *International journal of environmental research and public health* 8: 2226–2239.
- Alleman, B. C., Alleman, B. C., Stroo, H. F. & Ward, C. H. 2010: *In situ remediation of chlorinated solvent plumes*. — Springer, New York. 786 s.
- Bacocchi, R., Ciotti, C., Cleriti, G., Innocenti, I. & Nardella, A. 2010: Design of In Situ Fenton Oxidation Based on the Integration of Experimental and Numerical Modelling. — *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 13: 153–163.
- Bass, D. H., Hastings, N. A. & Brown, R. A. 2000: Performance of air sparging systems: a review of case studies. — *Journal of hazardous materials* 72: 101–119.
- Benner, M. L., Mohtar, R. H. & Lee, L. S. 2002: Factors affecting air sparging remediation systems using field data and numerical simulations. — *Journal of Hazardous Materials* 95: 305–329.
- Bissey, L. L., Smith, J. L. & Watts, R. J. 2006: Soil organic matter–hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H₂O₂ propagations (modified Fenton's reagent). — *Water Research* 40: 2477–2484.
- Brusseau, M. L., Brusseau, M. L., Gerba, C. P. & Pepper, I. L. 2006: *Environmental & pollution science*. — Elsevier/Academic Press, Amsterdam; Boston. 532 s.
- Burbano, A. A., Dionysiou, D. D. & Suidan, M. T. 2008: Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. — *Water Research* 42: 3225–3239.
- Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., Richardson, T. L. & Suidan, M. T. 2002: Degradation of MTBE Intermediates using Fenton's Reagent. — *Journal of Environmental Engineering* 128: 799–805.
- Büyüksönmez, F., Hess, T. F., Crawford, R. L. & Watts, R. J. 1998: Toxic Effects of Modified Fenton Reactions on *Xanthobacter flavus* FB71. — *Applied and Environmental Microbiology* 64: 3759–3764.
- Chen, G., Hoag, G. E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B. A. & Dobbs, G. M. 2001: The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent. — *Journal of Hazardous Materials* 87: 171–186.

- Cumming, G. 2009: Inference by eye: reading the overlap of independent confidence intervals. — *Statistics in medicine* 28: 205–220.
- De Laat, J., Truong Le, G. & Legube, B. 2004: A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. — *Chemosphere* 55: 715–723.
- Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC — OJ L 143, 30.4.2004, s. 87–96
- Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Text with EEA relevance — *OJ L* 334, 17.12.2010, s. 17–119.
- Doherty, R. E. 2000: A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2 – Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. — *Environmental Forensics* 1: 83–93.
- EC. 2004: European Union risk assessment report: Trichloroethylene. Cas No: 79-01-6. EINECS No: 201-167-4. — 1st Priority List, Vol. 31: 1–348.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G. & Mora, M. L. 2010: Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. — *Applied Clay Science* 47: 182–192.
- Huang, B., Lei, C., Wei, C. & Zeng, G. 2014: Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment – sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. — *Environment International* 71: 118–138.
- Hwang, S., Huling, S. G. & Ko, S. 2010: Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers. — *Chemosphere* 78: 563–568.
- IBM Corp. Released 2016. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 24.0. — Armonk, NY: IBM Corp.
- Innocenti, I., Verginelli, I., Massetti, F., Piscitelli, D., Gavasci, R. & Baciocchi, R. 2014: Pilot-scale ISCO treatment of a MtBE contaminated site using a Fenton-like process. — *Science of The Total Environment* 485: 726–738.
- Johnson, R. l., Johnson, P. c., McWhorter, D. b., Hinchey, R. e. & Goodman, I. 1993: An Overview of In Situ Air Sparging. — *Ground Water Monitoring & Remediation* 13: 127–135.

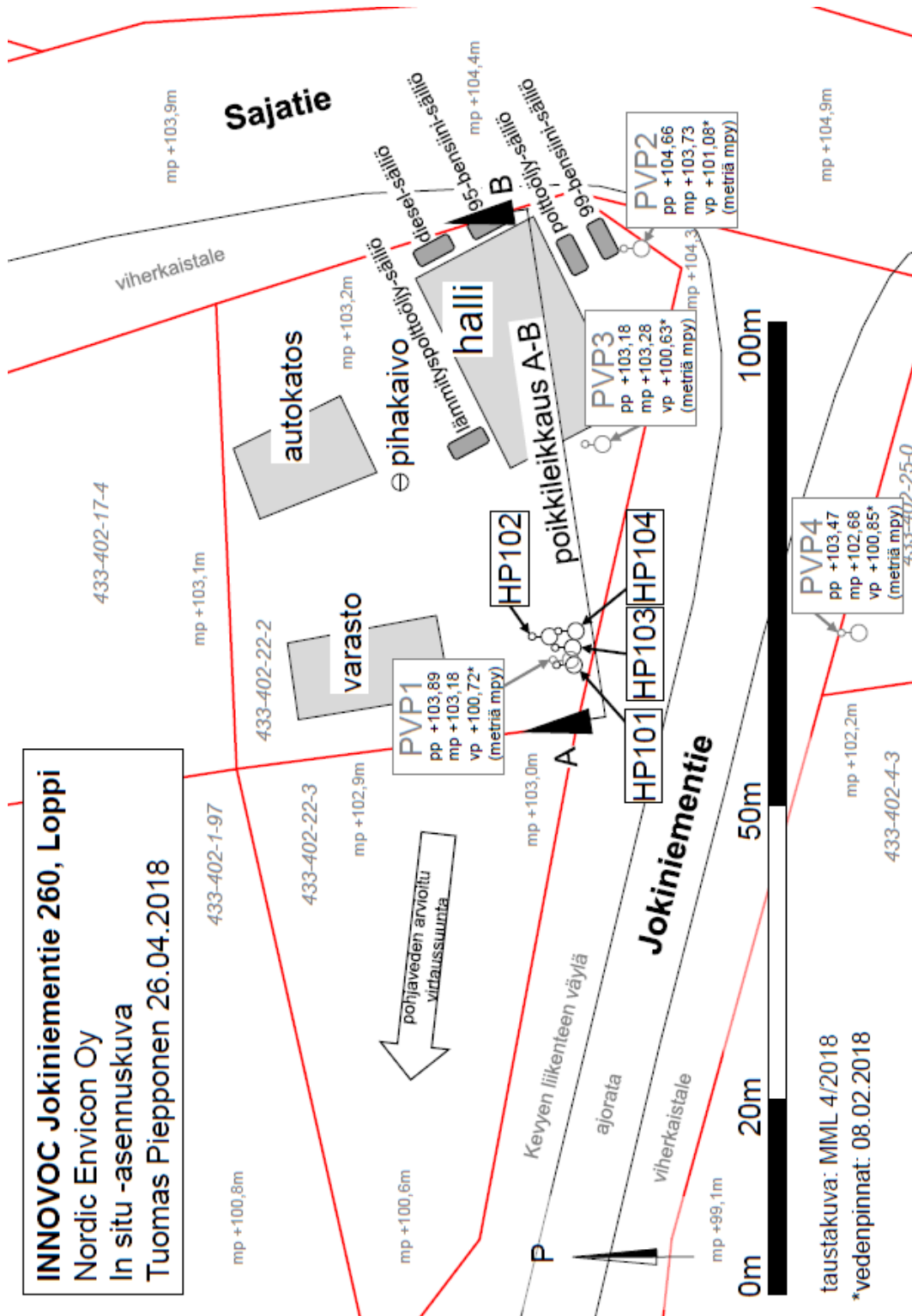
- Khan, F. I., Husain, T. & Hejazi, R. 2004: An overview and analysis of site remediation technologies. — *Journal of Environmental Management* 71: 95–122.
- Koppmann, R. 2007: *Volatile organic compounds in the atmosphere*. 1. Painos. — John Wiley & Sons, Inc., Chichester. 522 s.
- Krembs, F., Clayton, W. & Marley, M. 2011: Evaluation of ISCO Field Applications and Performance. — Teoksessa: Siegrist, R. L., Crimi, M. & Simpkin, T. J. 2011 (toim.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*: 319–353. Springer New York, New York, NY.
- Krembs, F. J., Siegrist, R. L., Crimi, M. L., Furrer, R. F. & Petri, B. G. 2010: ISCO for Groundwater Remediation: Analysis of Field Applications and Performance. — *Ground Water Monitoring and Remediation* 30: 42–53.
- Leahy, J. G. & Colwell, R. R. 1990: Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. — *Microbiological reviews* 54: 305–315.
- Lewis, S., Lynch, A., Bachas, L., Hampson, S., Ormsbee, L. & Bhattacharyya, D. 2009: Chelate-Modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-Phase Systems. — *Environmental Engineering Science* 26: 849–859.
- Lindsey, B. D., Ayotte, J. D., Jurgens, B. C. & Desimone, L. A. 2017: Using groundwater age distributions to understand changes in methyl tert-butyl ether (MtBE) concentrations in ambient groundwater, northeastern United States. — *Science of The Total Environment* 579: 579–587.
- Mackay, D. M. & Cherry, J. A. 1989: Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. — *Environmental Science & Technology* 23: 630–636.
- Matta, R., Hanna, K. & Chiron, S. 2007: Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. — *Science of The Total Environment* 385: 242–251.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T. & Chiron, S. 2008: Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. — *Chemical Engineering Journal* 144: 453–458.
- Neyens, E. & Baeyens, J. 2003: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. — *Journal of Hazardous Materials* B98: 33–50.
- Ouellette, R. J. & Rawn, J. D. 2014: 16 - Ethers and Epoxides. — Teoksessa: *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, and Synthesis*: 535–565. Elsevier, San Diego.

- Pant, P. & Pant, S. 2010: A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). — *Journal of Environmental Sciences* 22: 116–126.
- Pardo, F., Rosas, J. M., Santos, A. & Romero, A. 2014: Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process. — *Environmental Science and Pollution Research* 21: 12198–12207.
- Payton, M. E., Miller, A. E. & Raun, W. R. 2000: Testing statistical hypotheses using standard error bars and confidence intervals. — *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31: 547–551.
- Penttinen, R. 2001: Maaperän ja pohjaveden kunnostus – yleisimpien menetelmien esittely. — *Suomen ympäristökeskuksen moniste* 227: 51 s.
- Petri, B. G., Watts, R. J., Teel, A. L., Huling, S. G. & Brown, R. A. 2011: Fundamentals of ISCO Using Hydrogen Peroxide. — Teoksessa: Siegrist, R. L., Crimi, M. and Simpkin, T. J. (toim.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*: 33–88. Springer New York, New York, NY.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E. & MacKay, A. 2006: Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. — *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36: 1–84.
- Piscitelli, D., Zingaretti, D., Verginelli, I., Gavasci, R. & Baciocchi, R. 2015: The fate of MtBE during Fenton-like treatments through laboratory scale column tests. — *Journal of Contaminant Hydrology* 183: 99–108.
- Pyy, O., Haavisto, T., Niskala, K. & Silvola, M. 2013: Pilaantuneet maa-alueet Suomessa – Katsaus 2013. — *Suomen ympäristökeskuksen raportteja* 27/2013.
- Ranta, E., Rita, H. & Kouki, J. 2012: *Biometria: tilastotiedettä ekologeille*. — Gaudeamus, Helsinki. 569s.
- Reddy, K. R. & Adams, J. A. 2001: Effects of Soil Heterogeneity on Airflow Patterns and Hydrocarbon Removal during In Situ Air Sparging. — *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 127: 234–247.
- Reddy, K. R. & Tekola, L. 2004: Remediation of DNAPL source zones in groundwater using air sparging. — *Land Contamination & Reclamation* 12: 67–83.
- Reddy, K. R., Kosgi, S. & Zhou, J. 1995: A Review of In-Situ Air Sparging for the Remediation of VOC-Contaminated Saturated Soils and Groundwater. — *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 12: 97–118.
- Rivett, M. O., Wealthall, G. P., Dearden, R. A. & McAlary, T. A. 2011: Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound

- (VOC) plumes leached from shallow source zones. — *Journal of Contaminant Hydrology* 123: 130–156.
- Siedlecka, E. M., Więckowska, A. & Stepnowski, P. 2007: Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. — *Journal of Hazardous Materials* 147: 497–502.
- Siegrist, R. L., Crimi, M. & Simpkin, T. J. 2011: *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. — Springer, New York. 678 s.
- Sirguey, C., Tereza de Souza e Silva, Paula, Schwartz, C. & Simonnot, M. 2008: Impact of chemical oxidation on soil quality. — *Chemosphere* 72: 282–289.
- Squillace, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E. & Zogorski, J. S. 1997: Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. — *Environmental Toxicology and Chemistry* 16: 1836.
- Squillace, P. J., Moran, M. J., Lapham, W. W., Price, C. V., Clawges, R. M. & Zogorski, J. S. 1999: Volatile Organic Compounds in Untreated Ambient Groundwater of the United States, 1985–1995. — *Environmental Science & Technology* 33: 4176–4187.
- Stefan, M. I., Mack, J. & Bolton, J. R. 2000: Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/H₂O₂ process. — *Environmental Science & Technology* 34: 650.
- SPI (Svenska Petroleum Institutet) 2011: SPI Rekommendation, Efterbehandling av förorenade bensinstationer och dieselanläggningar. — *SPI/SPIMFAB*. 148 s.
- Tidenberg, S., Taipale, T. & Gustafsson, J. 2009: MTBE ja TAME pohjavesiriskinä Suomessa. — *Suomen ympäristö* 29/2009.
- Tukes (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto) 2009: Kemikaalien EU-riskinarviointi ja -vähennys. Kemikaalitietokortti: trikloorietyleeni, CAS nro. 79-01-6. <http://www.tukes.fi/Tiedostot/Kemikaalituotteet/tietokortit/79-01-6.pdf> (päivitetty 10.8.2009, haettu 9.2.2018)
- Valvira (Sosiaali- ja terveysalan lupa- ja valvontavirasto) 2018. Talousvesiasetuksen soveltamisohje. Valviran ohje 16/2018. Osa III: Enimmäisarvojen perusteet https://www.valvira.fi/ymparistoterveys/terveydensuojelu/talousvesi/talousvesiasetuksen_soveltamisohje (päivitetty 7.8.2018, haettu 10.12.2018)
- van Dijke, M.I.J., van der Zee, S.E.A.T.M. & van Duijn, C. J. 1995: Multi-phase flow modeling of air sparging. — *Advances in Water Resources* 18: 319–333.

- van Wezel, A., Puijker, L., Vink, C., Versteegh, A. & de Voogt, P. 2009: Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas. — *Chemosphere* 76: 672–676.
- Vicente, F., Rosas, J. M., Santos, A. & Romero, A. 2011: Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. — *Chemical Engineering Journal* 172: 689–697.
- Villa, R. D., Trovó, A. G. & Nogueira, R. F. P. 2008: Environmental implications of soil remediation using the Fenton process. — *Chemosphere* 71: 43–50.
- Watts, R. J. & Dilly, S. E. 1996: Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. — *Journal of Hazardous Materials* 51: 209–224.
- Watts, R. J. & Teel, A. L. 2005: Chemistry of Modified Fenton's Reagent (Catalyzed H₂O₂ Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation. — *Journal of Environmental Engineering* 131: 612–622.
- Watts, R. J., Finn, D. D., Cutler, L. M., Schmidt, J. T. & Teel, A. L. 2007: Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids. — *Journal of Contaminant Hydrology* 91: 312–326.
- Watts, R. J., Haller, D. R., Jones, A. P. & Teel, A. L. 2000: A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. — *Journal of Hazardous Materials* B76:73–89.
- Wu, C. & Schaum, J. 2000: Exposure Assessment of Trichloroethylene. — *Environmental Health Perspectives Supplements* 108: 359–363.
- Xin-De, C., Wen-Ting, D., Jia-Yi, W., Rong-Fei, L., Yang, G. & Zi-Jiang, Y. 2012: Effective Treatment of Trichloroethylene-Contaminated Soil by Hydrogen Peroxide in Soil Slurries. — *Pedosphere* 22: 572–579.
- YM (Ympäristöministeriö) 2014: Pilaantuneen maa-alueen riskinarviointi ja kestävä riskinhallinta. — *Ympäristöhallinnon ohjeita 6/2014*. Edita Prima Oy, Helsinki 235 s.
- YM (Ympäristöministeriö) 2015: Valtakunnallinen pilaantuneiden maa-alueiden riskienhallintastrategia. — *Suomen ympäristö 10/2015*. Lönnberg Print & Promo, Helsinki. 68 s.
- Yu, S., Lee, P. & Hwang, S. 2015: Groundwater contamination with volatile organic compounds in urban and industrial areas: analysis of co-occurrence and land use effects. — *Environmental Earth Sciences* 74: 3661–3677.

Liitteet



Liite 1. Kohteen Jokiniementie 260, Loppi, asennuskuva (Nordic Envicon oy).

Liite 3. Kohteessa Jokiniementie 260, Loppi havaitut haitta-aineiden maksimipitoisuudet sekä pitoisuudet vedellä täyttyneessä 95-bensiinisäiliössä (FCG Suunnittelu ja tekniikka oy sekä Nordic Envicon oy).

| Haitta-aine | Havaitut maksimipitoisuudet | | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------|------------|---------------------|
| | Maaperä | | Pohjavesi | | Säiliövesi |
| | Pitoisuus (mg/kg) | Näytepiste (syvyys) | Pitoisuus (mg/l) | Näytepiste | Pitoisuus (mg/l) |
| Bensiinijakeet C5-C10 | 1700 | NP4 (3-4 m) | 21,0 | PVP3 | 280 |
| Keskitisleet >C10-C21 | 2400 | NP8 (1-2 m) | 1,0 | PVP2 | <0,05 |
| Raskaat öljyjakeet >C21-C40 | 170 | NP8 (1-2 m) | 1,3 | PVP2 | <0,05 |
| Öljyjakeet >C10-C40 (summa) | 2570 | NP8 (1-2 m) | 3,0 | PVP3 | <0,05 |
| Bentseeni | 7 | NP7 (1-2 m) | 1,0 | PVP2 | 1,2 |
| TEX | 351 | NP4 (3-4 m) | 9,1 | PVP3 | 5,8 |
| Ksyleeni | 3000 | NP6 (0,5-1 m) | 4,1 | PVP3 | 1,5 |
| MTBE-TAME | <0,01 | - | 0,07 | VN1 | 270 |
| ETBE | <0,01 | - | 0,29 | VN1 | 0,047 |
| 1,2-dikloorietaani | <0,01 | - | 0,0062 | PVP2 | <0,5 |
| 1,2-dibromietaani | <0,01 | - | 0,0053 | PVP2 | <0,5 |



Liite 4. Valokuva pohjavesiputkesta PVP3, jonne syötettiin sulan maan aikaan vetyperoksidia valuttamalla.



Liite 5. Havainnoiva kuva vaikutusalueiden eroista savimaalla syöttäen ilmaa (ylhäällä) tai vetyperoksidia (alhaalla). Sekä ilma että vetyperoksidi on syötetty maahan samanlaisten injektiokanavien kautta.



Liite 6. Laimennettua vetyperoksidia syötettiin IBC-säiliöstä pohjavesiputkeen käyttäen tavallista puutarhaletkua sekä pilssipumppua.



Liite 7. Talven viimeisen syöttökerran jälkeen vetyperoksidia vaahtosi maan pinnalle n. 3 metrin päähän syöttöputkesta, osittain kuvassa näkyvien parrujen alle. Kulkusuunta oli poispäin koealueesta, oletetun pohjaveden virtaussuunnan mukaisesti.



Liite 8. Keväällä vetyperoksidisyötön jälkeen pintamaassa havaittiin muodostuvan kaasua/vesihöyryä. Tällöin PID-mittarilla mitattu VOC-pitoisuus oli noin 20 ppm. Vaikutus oli hyvin väliaikainen.